

О.Б. ГРИГОРАЙ

Ю.С. ИВАНОВ

А.А. КОМИССАРЕНКОВ

А.С. СМОЛИН

**ПЕРЕРАБОТКА ЧЕРНЫХ
ЩЕЛОКОВ СУЛЬФАТНОГО
ПРОИЗВОДСТВА**

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2012

Министерство образования и науки Российской Федерации

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования**

**«Санкт-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров»**

О.Б. Григорай

Ю.С. Иванов

А.А. Комиссаренков

А.С. Смолин

ПЕРЕРАБОТКА ЧЕРНЫХ ЩЕЛОКОВ СУЛЬФАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Учебное пособие

Рекомендовано Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Российский химико-технический университет имени Д.И. Менделеева» в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология». Регистрационный номер рецензии №2081 от 11 октября 2012 г.

Санкт-Петербург

2012

ББК 35.77я2

Г 137

УДК 676.022.6(075)

Григорай О.Б., Иванов Ю.С., Комиссаренков А.А., Смолин А.С. Переработка черных щелоков сульфатного производства: учебное пособие /СПбГТУРП. – СПб., 2012. – 106 с.: ил. 29.

Настоящее учебное пособие подготовлено на основе магистерской диссертации, выполненной в рамках магистратуры СПбГТУРП в Лаппеенрантском университете технологии (Финляндия) в 2009 г. по системе двойного диплома.

В учебном пособии представлена современная информация о производстве сульфатной целлюлозы, системах регенерации реагентов, свойствах черного щелока, содорегенерационных котлоагрегатах, газификации черного щелока в целях получения энергии на основе газификации.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальностям 240406 «Технология химической переработки древесины», 140104 «Промышленная теплоэнергетика», 150405 «Машины и оборудование лесного комплекса», а также магистров, бакалавров и аспирантов соответствующих направлений.

Рецензенты:

Всероссийский научно-исследовательский институт целлюлозно-бумажной промышленности (Осипов П.С., канд. техн. наук, генеральный директор);

кафедра целлюлозно-бумажного производства Санкт-Петербургской лесотехнической академии (Филатов Б.Н., канд. техн. наук, зав. кафедрой).

© Григорай О.Б., Иванов Ю.С.,
Комиссаренков А.А., Смолин А.С.,
2012

© ФГБОУВПО Санкт-Петербургский
государственный
технологический университет
растительных полимеров, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1. Сульфатное производство целлюлозы	7
1.1. Основные этапы производства сульфатной целлюлозы	8
2. Система регенерации химикатов.....	10
2.1. Выпарка черного щелока	11
2.2. Сжигание черного щелока	12
2.3. Система каустизации.....	13
3. Черный щелок.....	15
3.1. Состав черного щелока	15
3.2. Физические свойства черного щелока	16
3.3. Физические и химические превращения черного щелока в СРК	18
4. Содорегенерационный котлоагрегат.....	20
4.1. Устройство СРК	21
4.1.1. Секция топки	22
4.1.2. Секция передачи тепла.....	23
4.1.3. Сажеобдуватели (воздуходувка для удаления сажи).....	24
4.2. Развитие конструкции СРК.....	26
4.2.1. Современный СРК.....	26
4.2.2. СРК сегодня и в будущем	27
4.3. Изменение основных параметров сжигания черного щелока.....	29
4.4. Недостатки работы СРК и предпосылки для поиска альтернативных технологий сжиганию отработанного щелока.....	33
5. Газификация черного щелока.....	34
5.1. Газификация черного щелока при низкой температуре.....	35
5.1.1. Статус газификации черного щелока при низкой температуре ...	36
5.1.2. Превращение черного щелока при косвенной газификации.....	37
5.1.3. Описание технологии паровой газификации черного щелока и используемого оборудования	38

- 5.2. Газификация черного щелока при высокой температуре 43
 - 5.2.1. Статус прямой газификации черного щелока..... 43
 - 5.2.2. Превращение черного щелока в процессе прямой газификации. 45
 - 5.2.3. Описание технологии прямой газификации черного щелока и используемого оборудования 47
- 5.3. Сравнение процессов паровой газификации и газификации при высокой температуре 50
- 5.4. Парогазовая установка с внутрицикловой газификацией черного щелока..... 51
 - 5.4.1. Газовая турбина 53
 - 5.4.2. Сравнение количества энергии, вырабатываемой парогазовой установкой в системе ГЧЩ и паровой установкой в системе с СРК 57
 - 5.4.3. Важность технологии газификации черного щелока как источника энергии..... 62
 - 5.4.4. Возможности внедрения газификации черного щелока..... 65
 - 5.4.5. Трудности, связанные с внедрением ГЧЩ 67
- 6. Мнения экспертов 74
- Заключение..... 77
- Библиографический список..... 79
- Приложения 85

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлозная промышленность связана с механической и химической переработкой древесины и является наиболее сложной ветвью лесного комплекса. Производство целлюлозы сопровождается большим потреблением материальных ресурсов: сырья, воды и энергии.

В настоящее время для целлюлозно-бумажной промышленности важной задачей является повышение конкурентоспособности ее продукции. Существует два пути решения этой задачи: улучшение качества выпускаемой продукции и снижение затрат на ее производство [1].

Для всех видов промышленности, связанных с переработкой древесины, наиболее важным фактором являются стоимость сырья, с учётом затрат на транспортировку до потребителя, а также стоимости топлива и энергии. В целлюлозно-бумажной промышленности затраты на сырье составляют 50 % стоимости целлюлозы, в то время как затраты на энергию – 40 %. Следовательно, для того чтобы увеличить эффективность целлюлозного завода, необходимо снизить потребление древесины или энергии. Пути решений этой задачи, направленные на существенное снижение затрат сырья в процессе производства целлюлозы, не найдены. Таким образом, остается только один путь, позволяющий значительно повысить эффективность завода, – уменьшение затрат энергии [1, 2].

Одной из возможностей уменьшения затрат, связанных с потреблением энергии, является утилизация таких возобновляемых источников, как черный щелок и кора, которые считаются побочными продуктами целлюлозного производства. Современные сульфатные заводы, благодаря налаженной системе регенерации химикатов, способны самостоятельно обеспечивать себя энергией, которая выделяется при сжигании черного щелока. Однако исследования по использованию черного щелока в качестве источника энергии не прекращались, и в результате была открыта газификация как процесс наиболее рациональной утилизации черного щелока.

В настоящей работе показана необходимость внедрения новых способов регенерации химикатов и энергии на сульфатном целлюлозном заводе и рассмотрен процесс газификации как достойная альтернатива традиционной системе регенерации, позволяющая значительно увеличить производство электрической энергии, вырабатываемой из черного щелока.

Работа начинается с описания традиционной системы регенерации химикатов, ее развития и выявления недостатков. Основной частью работы является предоставление детальной информации о процессе газификации черного щелока как о новой системе регенерации с акцентом на вырабатываемой энергии, основываясь на данных, полученных из литературных источников. Завершается работа мнениями специалистов о выполнимости данного вида обработки черного щелока в производственных условиях.

1. СУЛЬФАТНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Варка целлюлозы – это выделение целлюлозных волокон из сырья путем химического воздействия на него при определенных условиях. Основным удаляемым компонентом является лигнин, поэтому процесс варки называется делигнификацией.

Для варки используется раствор гидроксида и сульфида натрия, который способствует растворению лигнина. Этот способ называется сульфатным. Получаемая этим способом целлюлоза обладает хорошими физико-механическими свойствами, поэтому в зарубежных странах данный процесс носит название “Крафт варки” (“Крафт” означает “сильный” в переводе со шведского языка) [3].

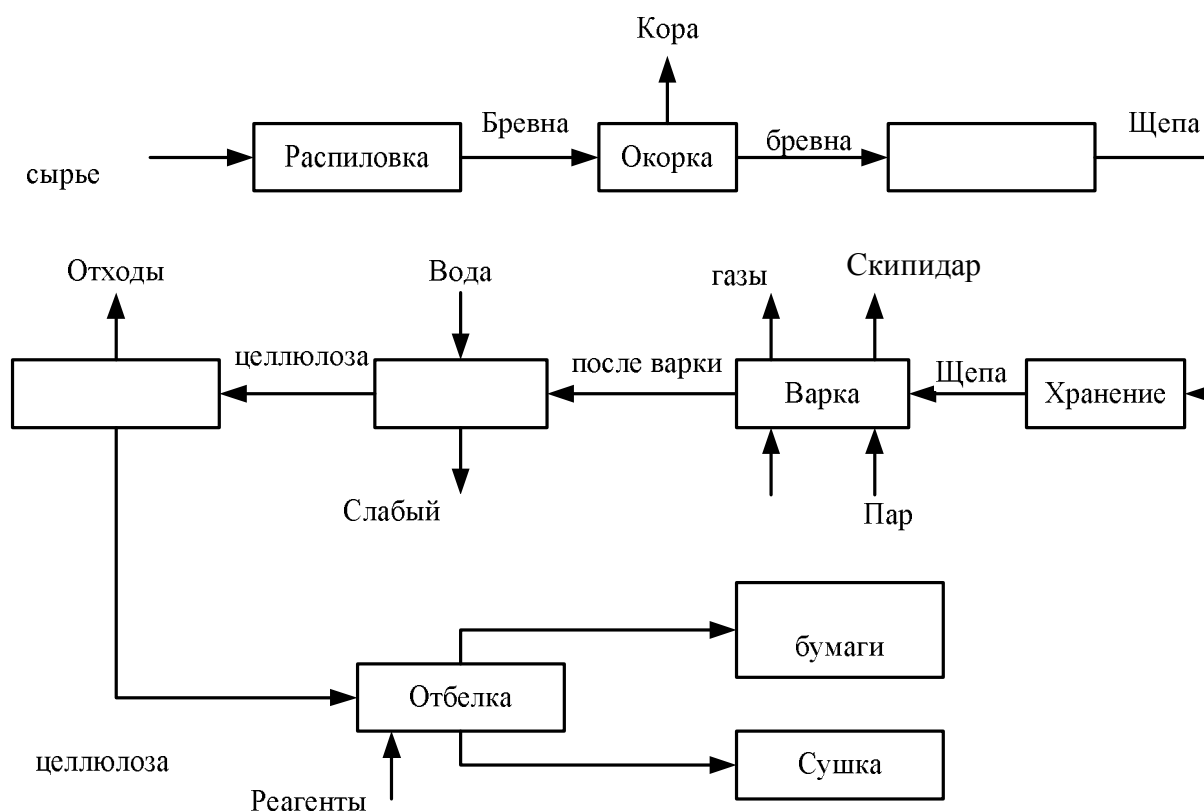
В настоящее время процесс сульфатной варки является доминирующим среди щелочных способов варки и имеет большое значение в целлюлозной промышленности – более 90 % целлюлозы во всем мире производится сульфатным способом.

Сульфатная варка имеет следующие основные преимущества по сравнению с сульфитным способом [4]:

- пониженные требования к виду и качеству используемого древесного сырья;
- хорошо отлаженный процесс регенерации химикатов (гидроксида и сульфида натрия), при этом происходит выработка пара, который может быть использован для получения электричества, а также для технологических процессов;
- хорошие физико-механические свойства целлюлозы;
- производство ценных побочных продуктов (талловое масло, скипидар и т.д.);
- относительно короткое время варки.

Основными недостатками сульфатного метода являются:

- образование дурнопахнущих сернистых соединений (метилмеркаптан, диметилдисульфид, диметилсульфид);
- меньший выход целлюлозы;
- низкая белизна целлюлозы после варки.



1.1. Основные этапы производства сульфатной целлюлозы

Процесс производства целлюлозы из древесного сырья сульфатным способом состоит из следующих этапов: производство щепы из древесного сырья, варка, отделение отработанной варочной жидкости от целлюлозы, отбелка целлюлозы и регенерация химикатов. На рис. 1 изображены основные этапы сульфатного производства [3].

Рис. 1. Блок-схема производства бленой сульфатной целлюлозы

Варка проводится в котлах периодического или непрерывного действия. Щепа определенного размера загружается в котел, работающий под определенным давлением, куда затем подается пар, который удаляет воздух из щепы и прогревает ее. После пропарки котел заполняется горячим варочным раствором, который пропитывает щепу. Этап пропитки очень важен, так как он обеспечивает равномерное распределение жидкости в щепе. Варочный раствор представляет собой смесь белого щелока, состоящего из сульфида и гидроксида натрия, и определенного количества черного щелока; рН варочного раствора равняется 14. Черный щелок добавляется в начале варки для достижения заданного значения гидромодуля (отношение количества варочного раствора к массе щепы, измеряется в м³/т) [4].

Содержимое котла подогревается острым и глухим паром. В первом случае пар поступает непосредственно в котел, в то время как во втором случае пар направляется в теплообменник, через который непрерывно проходит варочный раствор. Температура варки сульфатного процесса составляет примерно 160-170 °С, но делигнификация древесины начинается на стадии пропитки и интенсифицируется при температуре 140 °С [5]. Во время подъема температуры отбираются терпентинные сдвухи, содержащие пары скипидара, остаточный воздух в котле, летучие органические вещества и пары воды. Эти сдвухи направляются на рециркуляцию тепла и производства скипидара. Когда конечная температура варки достигнута, процесс делигнификации продолжается до получения желаемого вида целлюлозы. После завершения процесса варки давление в котле уменьшается путем выдувки, и целлюлозная масса со щелоком направляется в выдувной резервуар [6].

Целлюлоза из выдувного резервуара направляется на промывку. Главной целью промывки является получение чистой целлюлозы путем удаления черного щелока, который включает варочные химикаты и органические вещества. Традиционная система промывки представляет

собой противоточный процесс, основанный на применении последовательно соединенных барабанных фильтров. Отделенный щелок отправляется в отдел регенерации химикатов. После стадии промывки целлюлоза проходит очистку от сучков, коры, костры и других загрязнений посредством использования сучколовителей, сортировок и центриклинеров. Затем очищенная целлюлозная масса отбеливается для удаления остаточного лигнина и для повышения белизны [4].

2. СИСТЕМА РЕГЕНЕРАЦИИ ХИМИКАТОВ

Неотъемлемой частью сульфатного производства целлюлозы является отдел регенерации химикатов. Система регенерации химикатов выполняет следующие функции: регенерацию химикатов, выработку энергии и производство ценных побочных продуктов. Рис. 2 иллюстрирует основные стадии процесса регенерации [3].

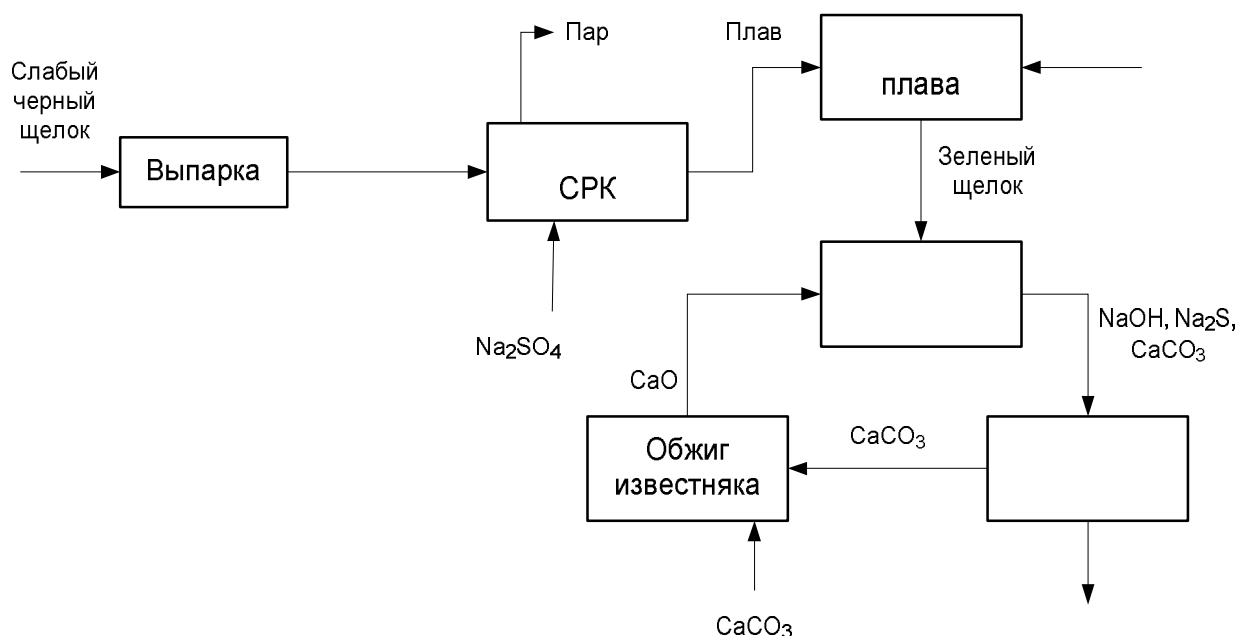


Рис. 2. Система регенерации химикатов

В соответствии с рис. 2, процесс регенерации состоит из трех основных операций:

- выпарка черного щелока;
- сжигание упаренного щелока, результатом которого является производство пара и минерального осадка в виде плава;
- каустизация растворенного плава (зеленого щелока).

2.1. Выпарка черного щелока

Выпарка – это процесс сгущения раствора, в данном случае черного щелока, путем превращения воды в пар. Главными источниками воды в черном щелоке являются: древесина; пары, конденсируемые в течение варки; белый щелок и вода, используемая для промывки целлюлозной массы. Целью выпарки является повышение концентрации сухих веществ отработанного щелока до уровня, который обеспечивает его эффективное использование. Обычно, концентрация сухих веществ упаренного щелока составляет 65-75 %, в то время как на современных предприятиях может достигать 80 % [7].

Перед подачей на выпарную станцию из черного щелока удаляются сульфатное мыло и мелкие волокна. Волокна отделяются путем фильтрации, которая необходима для того, чтобы уменьшить образование накипи на поверхности выпарного аппарата. Присутствие мыла в отработанном щелоке ведет к пенообразованию в процессе выпарки, которое является причиной потерь щелочи с пеной. Удаление сульфатного мыла, которое представляет собой смесь натриевых солей смоляных и жирных кислот, выполняется отстаиванием [4].

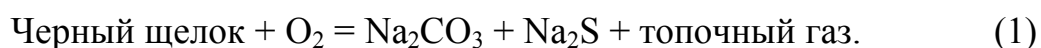
Выпарка черного щелока выполняется в многокорпусной выпарной установке, количество корпусов которой варьируется от 5 до 7. Выпарной аппарат представляет собой теплообменник, в котором тепло передается к раствору через металлическую поверхность, обогреваемую паром.

Существует три типа выпарных аппаратов: с поднимающейся плёнкой, с падающей плёнкой и принудительной циркуляцией. В настоящее время выпарные аппараты с падающей плёнкой и принудительной циркуляцией используются, чтобы достичь конечной концентрации сухих веществ, и эти

аппараты называются концентраторами. Загрязненный конденсат после выпарки очищается в разделительной колонне [7].

2.2. Сжигание черного щелока

Упаренный черный щелок подается на сжигание. Неизбежные потери щелочи в производственном цикле компенсируются путем добавления сульфата натрия перед процессом сжигания. Традиционно для сжигания черного щелока используют регенерационный агрегат, известный как котлоагрегат Томлинсона. Для регенерации щелоков на натриевом основании котел для сжигания имеет общее название содорегенерационного котлоагрегата (СРК). Два основных процесса осуществляются в СРК: сжигание органических веществ щелока с выделением тепла и регенерация химикатов (серы и натрия) для повторного использования в варочном процессе. Выполнение этих процессов возможно благодаря тому, что котел разделен на две зоны: окисления и восстановления. Процесс окисления происходит в верхней части котла и характеризуется избытком воздуха, обеспечивающим сжигание органических веществ. В зоне восстановления, происходящего в нижней части котла, созданы условия недостатка воздуха, способствующие регенерации химикатов в виде плава. Кратко процесс сжигания отработанного щелока можно описать следующей реакцией [8]:



Тепло, выделяемое при сжигании щелока, расходуется на превращение воды содержащейся в трубах, пронизывающих стены печи и пола, в пар. Затем пар отправляется на турбину для выработки электрической энергии, а отработанный пар идет на технологические нужды [9].

Плава, удаляемый из нижней части СРК, поступает в систему каустизации. Подробное описание процесса сжигания черного щелока дано в п. 3.3.

2.3. Система каустизации

Растворенный в слабом белом щелоке плав, зеленый щелок, отправляется на стадию каустизации, которая является последним этапом системы регенерации химикатов. В состав зеленого щелока входят карбонат и сульфид натрия, а также другие соединения натрия, включая его гидроксид. Как упоминалось выше, сульфид и гидроксид натрия являются варочными реагентами, применяемыми для делигнификации древесины. Следовательно, для того, чтобы извлечь варочные реагенты из зеленого щелока, необходимо превратить карбонат натрия в его гидроксид, и этот процесс называется каустизацией [10]. Рис. 3 иллюстрирует систему каустизации [8].

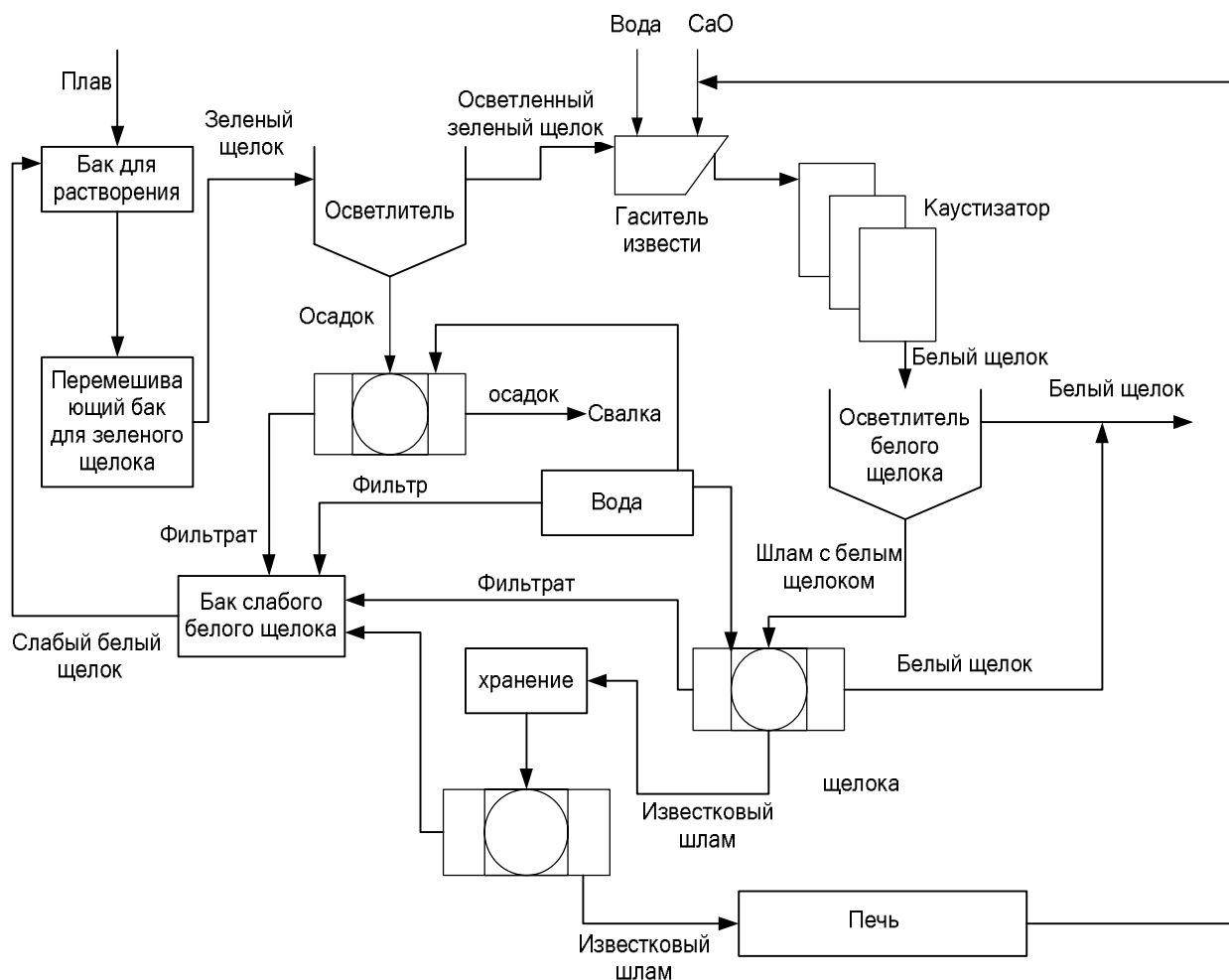


Рис. 3. Схема процесса каустизации

Зеленый щелок, помимо соединений натрия, содержит нерастворимые вещества, которые могут быть серьезными препятствиями в процессе каустизации зеленого щелока, к ним относятся сажа и элементы, не участвующие в процессе (элементы, удаляемые из древесины или поступающие в щелок вместе с химикатами, а также оксиды, образуемые в результате коррозии металла).

Эти нерастворимые вещества удаляются из зеленого щелока в виде осадка путем осаждения с использованием отстойников или фильтрацией. Очищенный от осадка зеленый щелок подается вместе с известью в известегасители. Реакция, происходящая между оксидом кальция и водой, содержащейся в зеленом щелоке, ведет к образованию гидроксида кальция и выделению тепла [8]:



Одновременно с процессом гашения известегаситель отделяет песок. Затем зеленый щелок направляется на линию каустизаторов, где гидроксид кальция взаимодействует с карбонатом натрия с образованием гидроксида натрия и карбоната кальция или каустической соды [8]:



Степень каустизации, характеризующая полноту реакции каустизации, равна 80-85 % и может быть рассчитана по следующей формуле [6]:

$$\text{NaOH} / (\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3). \quad (4)$$

После реакции каустизации щелок содержит восстановленный гидроксид и сульфид натрия, таким образом, зеленый щелок стал белым варочным щелоком. Перед дальнейшим использованием белого щелока в качестве варочного раствора его очищают от карбоната кальция путем осаждения или фильтрацией. Отделенный известковый шлам направляется через промежуточное хранение на обезвоживание для того, чтобы уменьшить затраты при его сжигании. В настоящее время степень обезвоживания шлама может достигать 80-90 %. Фильтрат после промывки осадка, отделенного от зеленого щелока, и фильтрат после обезвоживания извести направляются в резервуар слабого белого щелока (рис. 3) [6, 9].

Термическая сушка известкового шлама может быть проведена в циклоне или непосредственно в печи [7].

Целью сжигания известкового осадка является получение оксида кальция, который повторно используется в процессе гашения извести. В большинстве случаев для прокаливания карбоната кальция используют ротационную печь. Прокаливание извести осуществляется при температуре 1100-1200 °С. Прокаливание характеризуется следующей реакцией [10]:



Негашеная известь покидает печь через резервуар для охлаждения, чтобы вернуть часть тепла. В этом резервуаре также удаляются большие куски оксида кальция, которые затем размалываются. Негашеная известь повторно используется в цикле регенерации гидроксида натрия [10].

3. ЧЕРНЫЙ ЩЕЛОК

3.1. Состав черного щелока

Отработанный варочный раствор после сульфатной варки – черный щелок состоит из растворенных продуктов реакции древесины со щелочью, входящей в состав белого щелока, поэтому в нем содержатся минеральные вещества затраченного на варку белого щелока и органические вещества растворенной в процессе варки древесины. При выпаривании воды из черного щелока остается сухой остаток, состоящий на 30-40 % из минеральных веществ и на 60-70 % из органических веществ. Минеральный остаток черного щелока на 18-25 % химически связан с органическими веществами растворенной древесины; 1-2 % минерального остатка содержится в виде свободной щелочи; 1-4 % – в виде сульфида натрия; 3-5 % – в виде сульфата натрия; 4-10 % – в виде карбоната натрия. Органическая часть сухого остатка включает лигнин (30-35 %) и продукты разрушения углеводов (30-35 %). Состав органической части сухого остатка (горючая масса черного щелока) включает 35-45 % углерода; 3-5 % водорода; 15-20 % кислорода; 1-4 % органической серы.

Элементный состав щелока определяется видом древесины и условиями ее делигнификации [11].

3.2. Физические свойства черного щелока

Физические свойства черного щелока напрямую зависят от его состава. Свойства щелока, которые описывают его поведение во время процессов

передачи тепла, являются интересными для изучения [11]. Основные физические параметры сульфатного щелока, учитываемые в процессах выпарки и сжигания, следующие: плотность, вязкость, температура кипения, поверхностное натяжение и теплота сгорания [8].

Плотность щелока характеризует концентрацию сухого вещества. Во время роста температуры плотность уменьшается благодаря объемному расширению воды, содержащейся в щелоке [12].

Вязкость щелока зависит от количества сухих веществ, их химического состава и температуры щелока. Увеличение концентрации сухих веществ ведет к увеличению вязкости, которая, в свою очередь, уменьшает затраты энергии, требуемые для сжигания щелока. С другой стороны, высокая концентрация сухих веществ в черном щелоке требует использования в процессе выпарки пара среднего давления, что требует дополнительного расхода энергии. Также вязкость черного щелока ограничена пропускной способностью насосов, используемых для транспортировки черного щелока. Эффективный путь уменьшения вязкости щелока – выдержка при температуре 180 °С в течение 30 мин, так как такие условия способствуют разрушению органических молекул [7].

Температура кипения черного щелока выше температуры кипения воды при одинаковом давлении и варьируется в зависимости от состава растворенных органических веществ. Эта разница температур называется температурной депрессией. На этом параметре основан процесс выпарки.

Проблема пенообразования в процессе выпарки связана с низким поверхностным натяжением черного щелока, которое уменьшается с увеличением температуры и уменьшением концентрации раствора. Присутствие скипидара и мыла также уменьшает поверхностное натяжение щелока, и поэтому они должны быть удалены [7].

Теплота сгорания является наиболее важным параметром черного щелока, так как она показывает количество тепла, которое может быть

получено при сжигании. Органические и неорганические компоненты отработанного щелока имеют разное значение теплоты сгорания (табл. 1).

Таблица 1. Теплота сгорания веществ содержащихся в черном щелоке [6]

Вещество	МДж/кг
Хвойный лигнин	26,90
Лиственный лигнин	25,11
Углеводы	13,56
Смоляные и жирные кислоты	37,71
Сульфид натрия	12,90
Тиосульфат натрия	5,79

Реакции, протекающие во время варки, также влияют на количество тепла, полученного при сгорании щелока, например, реакция восстановления сульфата натрия потребляет энергию.

3.3. Физические и химические превращения черного щелока в СРК

Процесс сжигания отработанного щелока может быть разделен на три последовательные стадии: сушка; пиролиз и коксование органического остатка, сопровождаемое карбонизацией щелочи; сжигание угля и плавление минерального остатка, сопровождаемое восстановлением неорганических соединений серы (рис. 4) [6].

Щелок подается в СРК в виде небольших капелек через вспыскивающее устройство, для того чтобы увеличить эффективность процесса сжигания. Входящие частички подвергаются воздействию дымовых газов, под действием которых удаляется влага. В течение сушки размер

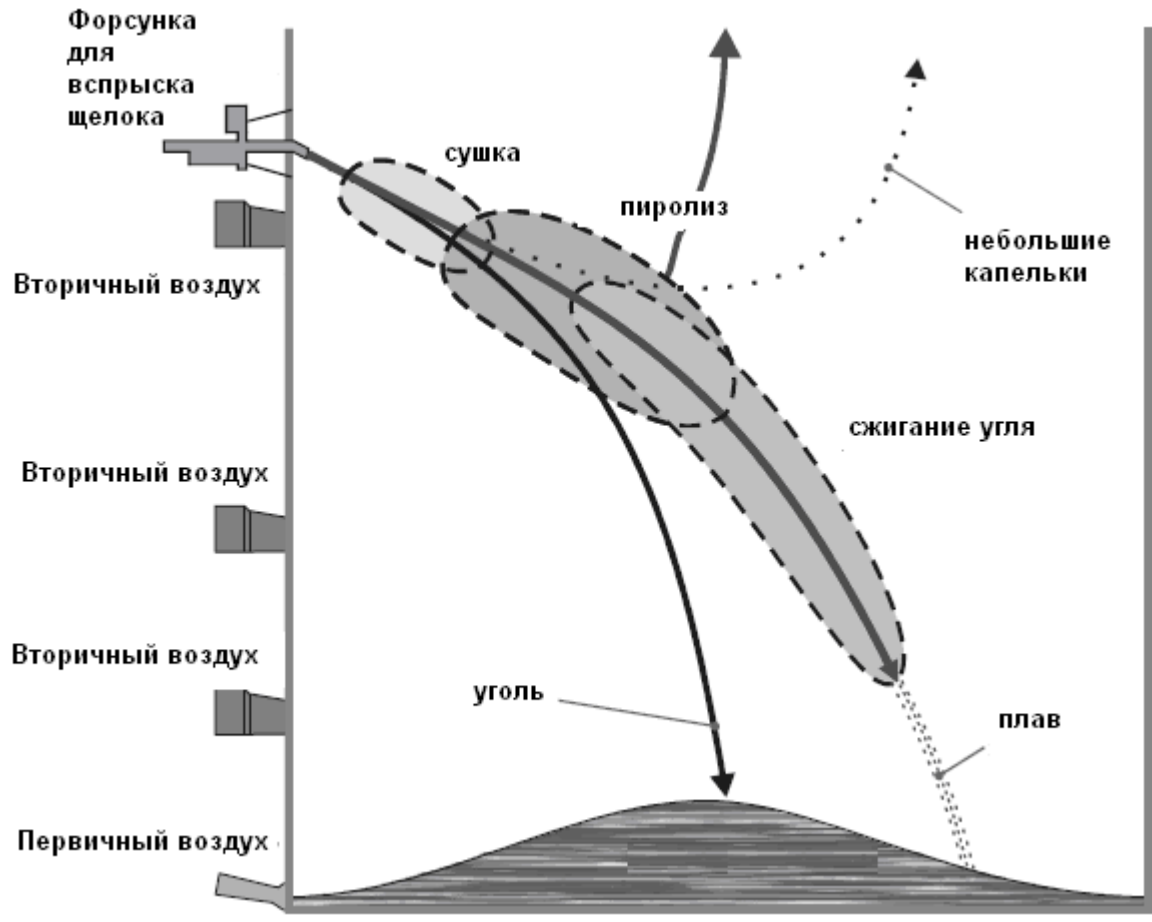


Рис. 4. Стадии сжигания черного щелока

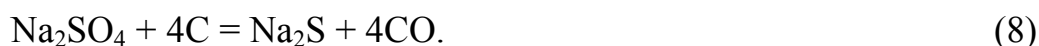
капелек увеличивается. Время сушки черного щелока определяется скоростью передачи тепла от газов каплям щелока. В результате химического взаимодействия щелока с топочными газами, происходящего на первой стадии сжигания, весь свободный гидроксид натрия и значительная часть сульфида натрия превращаются в карбонат, сульфит, тиосульфат и сульфат натрия [4].

По мере удаления капелек щелока от распределительного устройства температура процесса растет, и капельки проходят вторую стадию сжигания, называемую пиролизом. Во время пиролиза органической части щелока происходит удаление метана, фенолов и других летучих продуктов, а также различных сернистых соединений [13]. Наибольшая их часть воспламеняется под действием вторичного воздуха и сгорает с образованием потока горячих газов, содержащих CO , CO_2 , H_2 , H_2O , H_2S и SO_2 .

После стадии пиролиза набухшие частицы щелока, размер которых увеличивается в 30 раз от первоначального объема [14], содержат примерно 75 % неорганических солей и 25 % нелетучих органических веществ. Большую часть минеральных органических веществ составляет карбонат натрия. Карбонат и сульфат, изначально содержащиеся в черном щелоке, и свежий сульфат, добавляемый к щелоку перед сжиганием, остаются неизменными в первых двух стадиях. Дополнительное количество сульфата и других минеральных сернистых соединений может появиться в период второй стадии сжигания щелока (Na_2S , Na_2SO_3 , и т.д.) из-за разложения органических веществ, содержащих серу и натрий [4].

Последней стадией сжигания отработанного щелока является сжигание угля и плавление минеральных солей. Полное сжигание кокса требует определенного количества воздуха. Первичный и вторичный воздух входит непосредственно в зону сжигания и предназначен для сжигания органического углерода (рис. 4).

Сжигание углерода ведет к образованию плава, состоящего, главным образом, из неорганических веществ. Размер капельки в плаве составляет половину от первоначального размера. Реакция восстановления натрия происходит на дне топки котла [6]:



Степень восстановления на современных предприятиях составляет 90 % и определяется как

$$\text{Na}_2\text{S} / (\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4). \quad (9)$$

Основными компонентами сульфатного плава, выходящего из печи СРК, являются карбонат натрия, сульфид натрия и сульфат натрия. Другие

соединения натрия, такие как сульфит, тиосульфат и хлорид, представлены в малом количестве. В дополнение к перечисленным соединениям, в плаве могут быть найдены различные побочные продукты реакций и небольшое количество несгоревшего угля [15].

4. СОДОРЕГЕНЕРАЦИОННЫЙ КОТЛОАГРЕГАТ

После процесса выпарки концентрированный черный щелок поступает в СРК на сжигание. В 1920 г. Томлинсоном был изобретен первый регенерационный котлоагрегат, который позволял эффективно восстанавливать химикаты для повторного использования в варочном отделе. С течением времени котлоагрегат Томлинсона модернизировался и стал эффективным с точки зрения получения энергии [16].

В настоящее время СРК выполняет три главные функции: технологическую (регенерация щелочи и свежего сульфата), энергетическую (производство пара) и экологическую (утилизация побочных продуктов целлюлозного производства). В отличие от традиционного парового котла, в СРК большое внимание уделяется восстановлению сульфида натрия [16].

4.1. Устройство СРК

Существуют различные конструкции регенерационных котлоагрегатов: одно-, двух-, и трехбарабанные. Наибольшее распространение получили двухбарабанные котлы (рис. 5). Производительность такого котла обычно составляет 1700 т сухих веществ в сутки. СРК разделен на две секции: топку, где происходит регенерация химикатов, и секцию конвективной передачи тепла, функцией которой является производство пара [11].

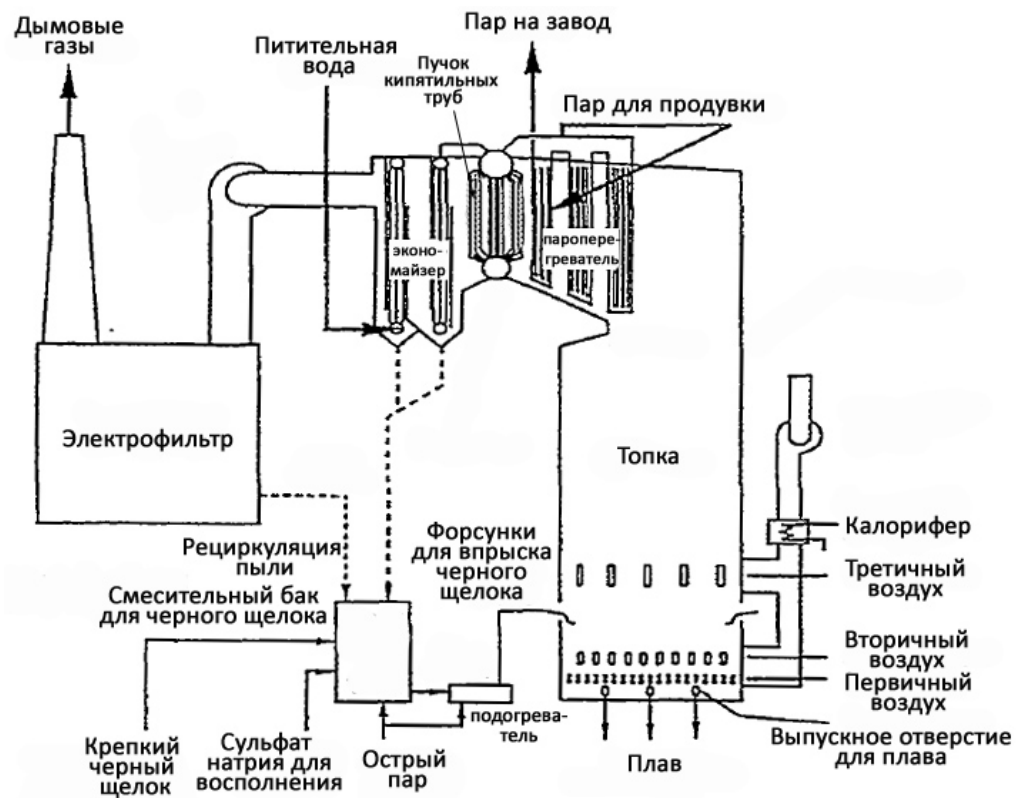


Рис. 5. Устройство двухбарабанного СРК

4.1.1. Секция топки

Топка

Топка СРК представляет собой шахту прямоугольного сечения, высота которой зависит от размера котла и может достигать до 60 м. Стенки и под топки полностью экранируются трубками парового котла, которые могут быть расположены на расстоянии 1,25-2,5 см друг от друга, связаны между собой пластинами или находятся в непосредственном контакте. Диаметр трубок варьируется в пределах 6,4-7,6 см. В качестве материала, обычно используемого для изготовления труб, применяется углеродистая сталь [14]. Температура на дне печи достигает 1000 °С, в то время как температура выходящих газов составляет 100-200 °С [17].

Форсунки для подачи щелока

Черный щелок вводится в камеру сгорания с помощью форсунок. Этот способ подачи гарантирует равномерное распределение щелока в зоне

горения, регулирование количества подаваемого раствора, а также равномерное образование огарка на поду топки.

Форсунки устанавливаются в стенах топки друг напротив друга на расстоянии 5 м от пода. Существуют различные устройства форсунок, но наибольшее распространение получили форсунки с отражательными пластинами. Пластина крепится к концу форсунки, на выходе из которой струя щелока ударяется о пластину и разбивается на крупные капли. Угол между струей щелока и пластиной составляет 45° [11].

Система подачи воздуха

Для эффективного сжигания щелока в топку СРК подается воздух. Воздух вводится несколькими потоками на разных уровнях высоты камеры сгорания, имея разную температуру и давление. Количество и размеры сопел воздуха, также как и распределение подачи воздуха по высоте, варьируются [8].

Выпуск плава

Плав, являющийся продуктом взаимодействия и сжигания щелока с воздухом, главным образом состоит из сульфида и карбоната натрия. Плав удаляется из СРК через выпускные отверстия, охлаждаемые водой, и направляется в бак для его растворения. Температура плава примерно $850-900^{\circ}\text{C}$ [18].

Выпускные отверстия расположены над соплами первичного воздуха одной стены или двух стен. Если под топки имеет наклон, то выпускные отверстия располагаются в самой нижней части, для того чтобы плав удалялся под действием силы тяжести. Если под топки горизонтальный, то выпускные отверстия помещаются на высоте 0,5 м выше пода [8].

4.1.2. Секция передачи тепла

В процессе сжигания черного щелока выделяется большое количество тепловой энергии, которая используется для производства пара. Для выполнения этой энергетической функции СРК оснащен экономайзером, кипяtilьным пучком труб, пароперегревателем и трубами, пронизывающими топку котла. Питательная вода подается в экономайзер, где происходит ее кипение. Пар, образующийся в процессе кипения, отделяется от воды в паровом барабане. Затем вода поступает в трубы топки, а также в пучок кипяtilьных труб, из которых вода используется для охлаждения стен СРК [11].

Энергия, выделяемая в процессе сжигания щелока, передается через стены труб топки питательной воде, которая превращается в пар. Пар направляется к пароперегревателю, который предназначен для увеличения температуры и давления, что является необходимым условием для удовлетворения требований работы турбины, производящей электрическую энергию из пара. Некоторое количество пара, выходящего из турбины, используется для удовлетворения технологических нужд. Например, пар давлением 12 бар применяется для обогрева котла, в то время как пар низкого давления подходит для применения в процессе выпарки [9].

Поток топочных газов, образуемых в результате химических реакций в топке котла, является источником тепла для пароперегревателя. После передачи тепла топочные газы направляются в хвостовую часть СРК для удаления неорганической пыли. Эти газы очищаются с помощью электрофильтров, циклонов и скрубберов. Очистка газов повышает эффективность работы СРК благодаря сохранению химикатов и уменьшению вредных газообразных выбросов в атмосферу [19].

4.1.3. Сажеобдуватели (воздуходувка для удаления сажи)

Одной из основных операций по обслуживанию СРК является очистка его поверхностей нагрева от загрязнений. Как было упомянуто выше, неорганические соединения, находящиеся в щелоке, сжигаются в СРК. При

определенной температуре обработки эти вещества выпариваются, и некоторые из них увлекаются потоком топочных газов. Также частицы отработанного щелока и угля могут уноситься вместе с топочными газами. Химические реакции, происходящие в газовой фазе, являются причиной образования накипи на поверхности котлоагрегата. Накипь преимущественно состоит из следующих соединений: Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2S , KCl и NaCl . Соотношение этих соединений в накипи отличается в разных частях котла, как показано на рис. 6 [16].

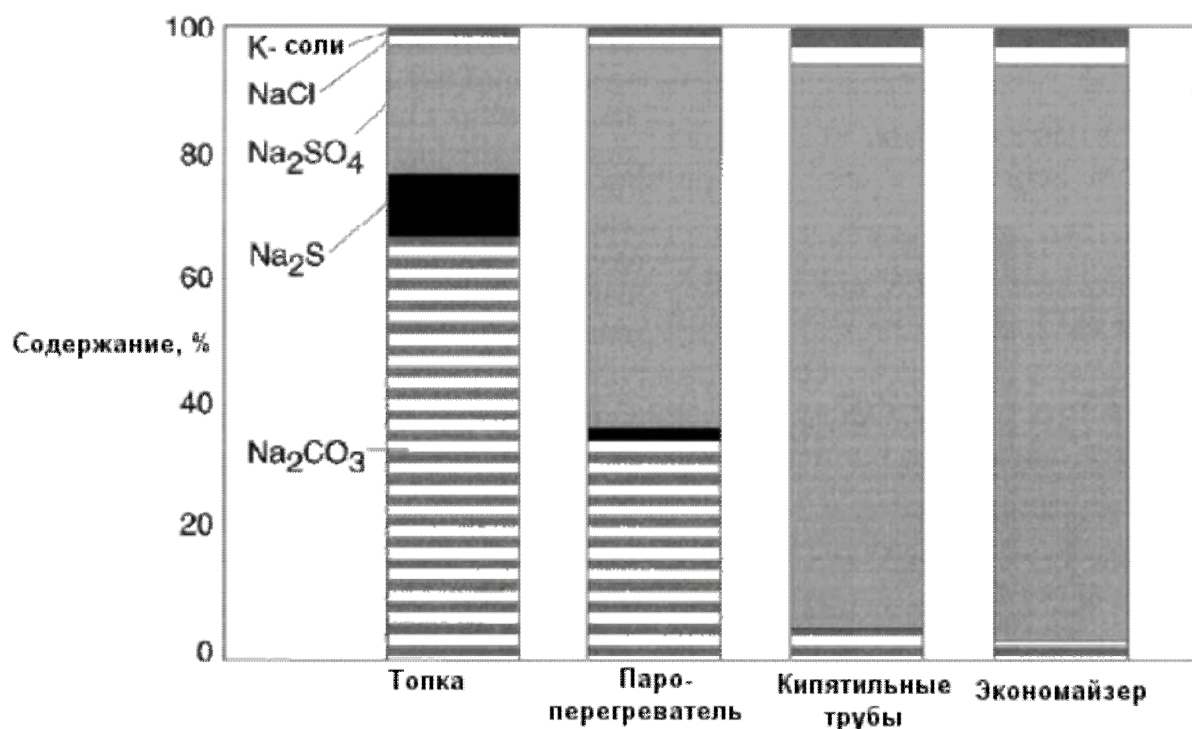


Рис. 6. Состав накипи на поверхностях нагрева СРК

Частицы пыли, образуемые в топке, прилипают к поверхности трубы и образуют накипь. Липкость пыли определяется состоянием компонентов частиц. Если основная часть компонентов частиц находится в жидком состоянии, то пыль прилипает.

Небольшое количество солей натрия и калия, которое может поступать в щелок из древесины, значительно повышает способность загрязнений скапливаться на поверхности, так как оно понижает температуру, при которой натриевая пыль становится липкой [20].

Образование накипи ведет к нарушению передачи тепла от топочных газов к питательной воде и снижает энергетическую эффективность котла [19]. Сажеобдуватели используются для того, чтобы предотвратить проблемы загрязнения котла. Они удаляют загрязнения с поверхностей нагрева с помощью струй пара. Отходы с очищаемой поверхности могут быть возвращены в СРК вместе с поступающим в него черным щелоком или удалены безвозвратно. Количество сажеобдувателей достигает пятидесяти, и их устанавливают на левой и правой сторонах котлоагрегата в конвективной зоне. Они потребляют 5-12 % пара, производимого СРК. Эффективность очистки зависит от частоты ее применения, устройства сопел сажеобдувателей, степени сцепления накипи с поверхностью труб и дизайна труб [16].

4.2. Развитие конструкции СРК

Желание предприятий уменьшить затраты на тонну целлюлозы, включая затраты, связанные с потреблением энергии, а также ужесточение экологического контроля ведут к постоянному улучшению конструкции СРК [21].

4.2.1. Современный СРК

Производительность современного СРК составляет 3000 т сухих веществ в сутки при давлении 90 бар и температуре 490 °С. Повышение производительности и параметров пара по сравнению с двухбарабанным СРК потребовало следующих конструктивных изменений: переход от двухбарабанной конструкции к однобарабанной, трехуровневая подача воздуха заменена на многоуровневую, изменение устройства пароперегревателя. Рис. 7 показывает устройство современного СРК [22].

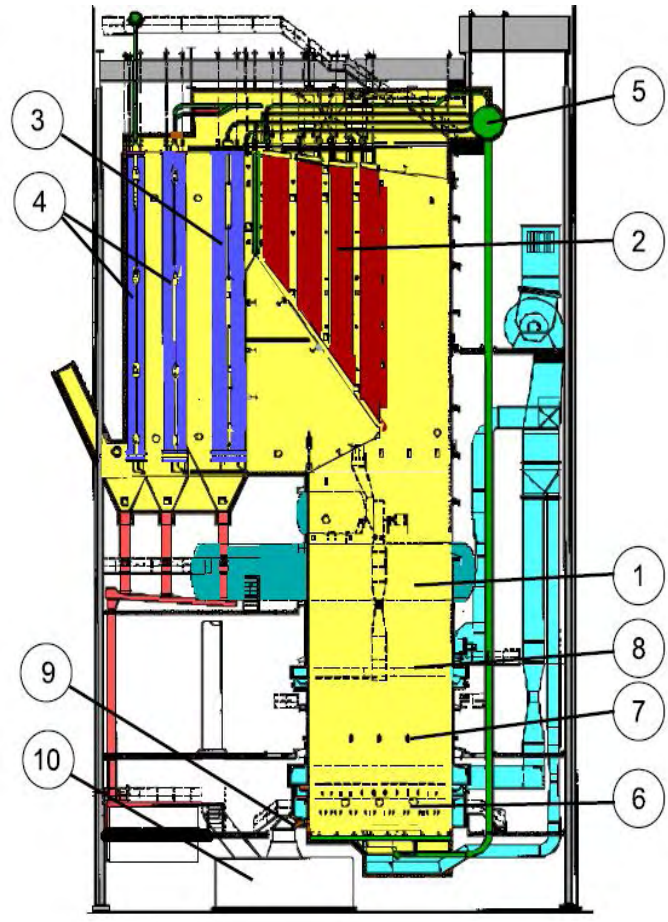


Рис. 7. Устройство современного СРК: 1-топка; 2-пароперегреватель; 3-пучок кипящих труб; 4-экономайзер; 5-однотрубный паровой котел; 6-входные отверстия первичного и вторичного воздуха; 7-форсунка подачи шлока; 8-подача третичного воздуха; 9-выпускные отверстия плава; 10-бак растворения плава

Освоение однотрубной конструкции имеет преимущества с точки зрения безопасности и эффективности. Котлоагрегат повышает свою безопасность благодаря улучшению контроля параметров воды.

Многоуровневая система подачи воздуха способствует повышению температуры в топке, что позволяет использовать отработанный щелок большей концентрации и увеличивает производительность СРК. Выбросы топочных газов уменьшаются за счет меньшего содержания воды в щелоке [21].

4.2.2. СРК сегодня и в будущем

В настоящее время существует множество котлоагрегатов, которые способны сжигать черный щелок при температуре 520°C и давлении 104 бар. Производительность СРК с такими параметрами пара составляет 5000 тонн сухих веществ в сутки. Площадь топки у такого типа СРК достигает размеров 200 м^2 . На рис. 8 изображен котел, который уже существует в настоящее время [22].

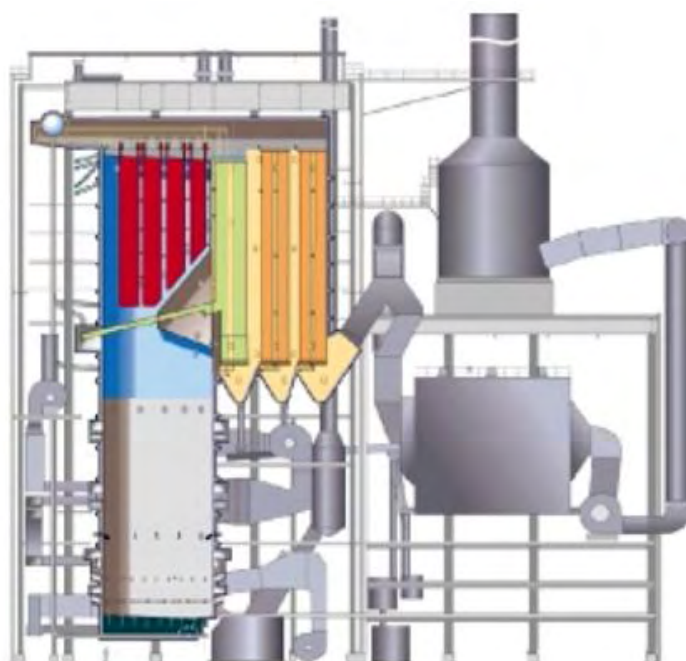


Рис. 8. СРК в настоящее время

Рис. 9 показывает изменение общего количества выпускаемых СРК, а также их производительности с течением времени. В соответствии с рис. 9, производство СРК сокращается, но их производительность увеличивается [23].

Постоянные изменения условий сжигания отработанных щелоков провоцируют некоторые изменения в конструкции СРК [22]:

- повышение температуры пара требует использования дорогостоящих материалов, из которых сделаны элементы секции передачи тепла;
- повышение температуры выходящего пара увеличивает нагрузку на пароперегреватель, что отражается на его конструкции;
- повышение давления является причиной роста температуры, и, следовательно, количество поступающего воздуха сокращается;

- использование для топки материала более высокого качества;
- увеличение объема котла.

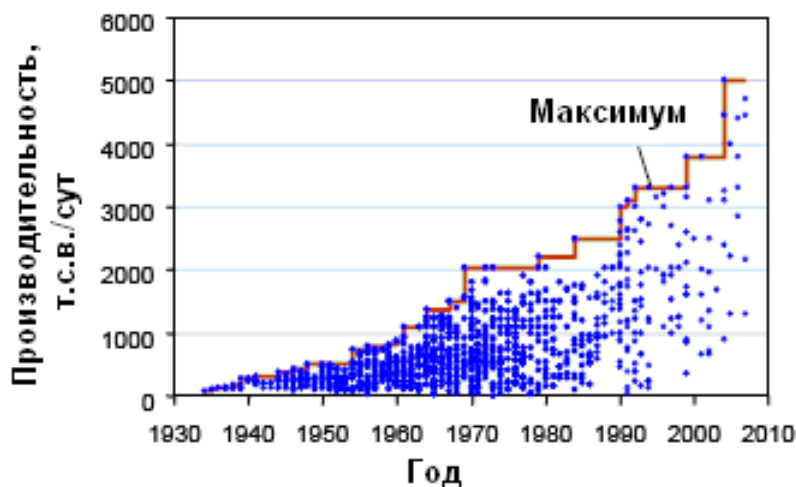


Рис. 9. Изменение производительности СРК в зависимости от года выпуска

4.3. Изменение основных параметров сжигания черного щелока

Целью изменения основных параметров сжигания черного щелока и, как результат, конструкции СРК является увеличение производительности пара и вырабатываемой электрической энергии.

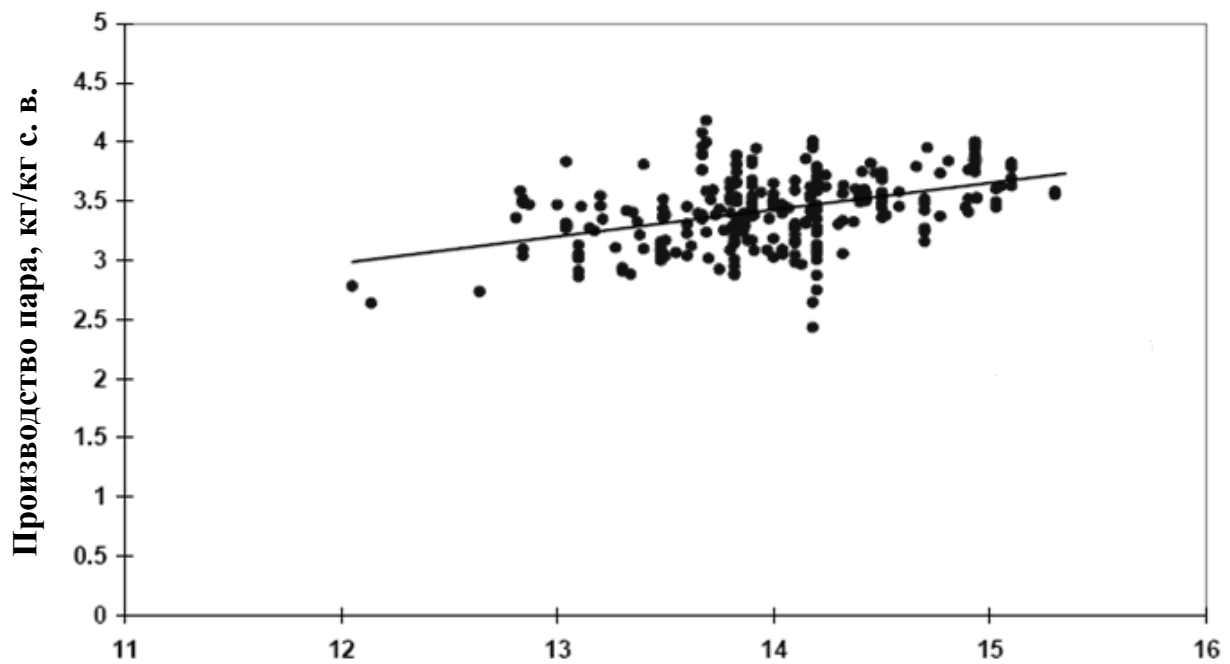
Производство пара в первую очередь зависит от концентрации сухих веществ в черном щелоке. Увеличение концентрации сухих веществ с 65 % до 80 % вызывает увеличение получаемого пара на 7 %, таким образом, увеличение концентрации сухих веществ на 5 % даст дополнительно 2 % пара. Рис. 10 показывает зависимость количества получаемого пара от концентрации сухих веществ в черном щелоке [21]. Вторым фактором, оказывающим положительное влияние на количество производимого пара, является высшая теплота сгорания черного щелока (рис. 11). Основные параметры пара, такие как температура и давление, а также сульфидность черного щелока, оказывают влияние на получение пара при сжигании щелока [24]. Для того чтобы повысить количество вырабатываемой электрической энергии СРК, три основных параметра должны быть увеличены: концентрация сухих веществ в щелоке, температура и давление пара (рис. 12) [21].



Рис. 10. Количество вырабатываемого пара в зависимости от концентрации сухих веществ в черном щелоке [21]

Как показано на рис. 12, увеличение концентрации сухих веществ на 5 % и подъем параметров пара ведут к росту количества вырабатываемой энергии, получаемой с котлоагрегата. Приложение 1 (рис. П1.1 и П1.2) иллюстрирует изменение концентрации сухих веществ и основных параметров пара с течением времени [21, 23].

Результаты приближенных расчетов (Приложение 2), которые были получены на основе [25] и [26], сведены в табл. 2 и указывают количество вырабатываемой электроэнергии (кВт · ч/т всц) СРК в зависимости от основных параметров процесса сжигания щелока.



Высшая теплотворная способность сухих веществ черного щелока, МДж/кг

Рис. 11. Количество вырабатываемого пара в зависимости от высшей теплоты сгорания черного щелока

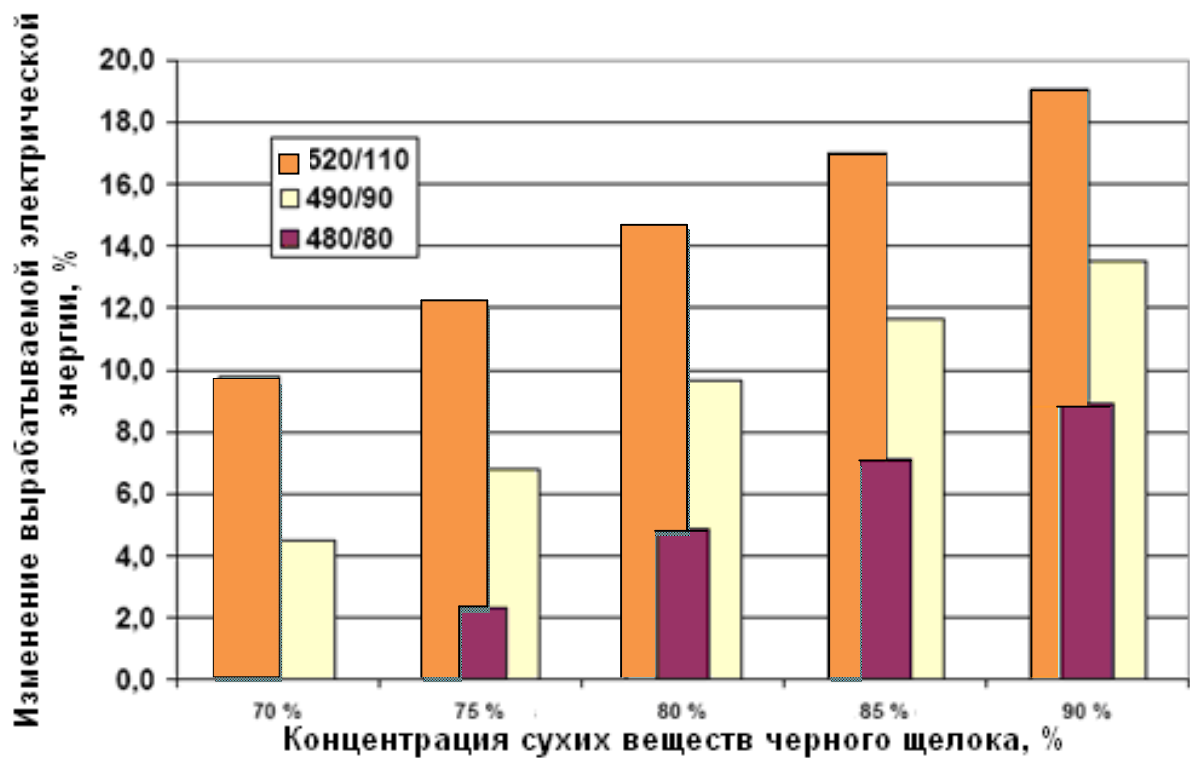


Рис. 12. Влияние основных параметров пара и концентрации сухих веществ черного щелока на количество вырабатываемой электроэнергии при сжигании щелока в СРК

Таблица 2. Производство вырабатываемой электроэнергии в зависимости от условий сжигания черного щелока в СРК

Основные параметры процесса сжигания щелока	Количество вырабатываемой электроэнергии, кВт · ч/т всц
T = 450 °C P = 60 бар C = 75 %	662,4
T = 480 °C P = 87,2 бар C = 80 %	899,5
T = 520 °C P = 103,5 бар C = 85 %	1257,3

Согласно табл. 2, подъем основных параметров пара и концентрации сухих веществ в черном щелоке ведет к значительному росту количества вырабатываемой электроэнергии на тонну целлюлозы. Рис. 13 также показывает количество произведенной электроэнергии различными типами СРК и информацию об энергии, потребляемой СРК и свободной для продажи. В соответствие с рис. 13, за счет увеличения концентрации сухих веществ щелока и основных параметров пара система регенерации химикатов с применением СРК уже на сегодняшний день способна производить излишек энергии, равный примерно половине от общего объема вырабатываемой энергии.

Помимо упомянутых параметров, следующие факторы оказывают положительное влияние на количество вырабатываемой энергии:

- применение воздуха на сжигание при более высокой температуре (дополнительно 5 МВт);
- увеличение температуры питательной воды (дополнительно 5 МВт);
- использование пароперегревателя увеличивает параметры пара до температуры 490 °C и давления 90 бар и способствует повышению

мощности на 6 МВт, но дальнейшее увеличение параметров пара позволяет повысить мощность лишь на 1 МВт.

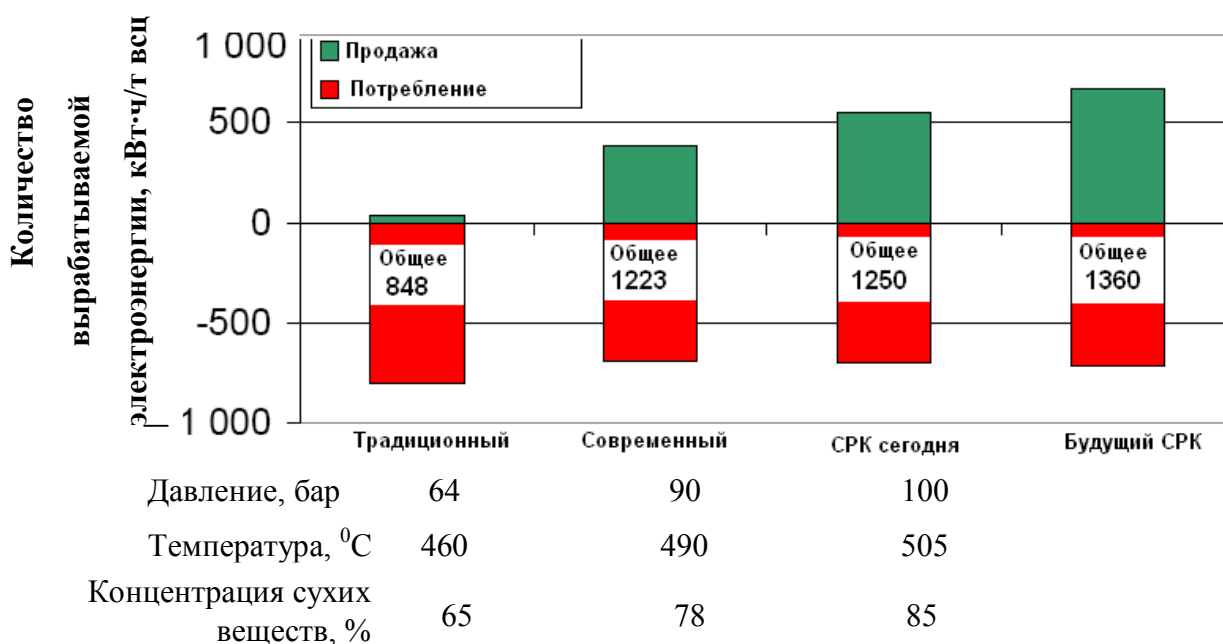


Рис. 13. Энергетический баланс целлюлозного завода с использованием различных типов СРК

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что СРК и процесс сжигания черного щелока будут и дальше развиваться в направлении повышения концентрации сухих веществ в черном щелоке, использования с более высокими параметрами пара, воздуха и питательной воды для того, чтобы вырабатывать максимально возможное количество электроэнергии при сжигании отработанного щелока. С другой стороны, эти меры ведут к созданию более агрессивной среды, что требует использования более дорогого материала для защиты СРК от разрушения, а также надежной системы для удаления соединений хлора и калия и, как результат, приводит к значительному повышению стоимости системы регенерации химикатов.

4.4. Недостатки работы СРК и предпосылки для поиска альтернативных технологий сжиганию отработанного щелока

Система регенерации химикатов сульфатного завода является зрелой технологией, прошедшей долгий путь развития. На сегодняшний день в мире более чем 500 котлоагрегатов для сжигания отработанных щелоков имеют производительность 5000 тонн сухих веществ в сутки [27].

Несмотря на тот факт, что устройство СРК постоянно совершенствуется с точки зрения эффективности и безопасности, котлоагрегаты типа Томлинсона страдают от неотъемлемых недостатков, таких как:

- относительно низкая энергетическая эффективность;
- возможность взрыва топки;
- проблема регулирования баланса серы;
- выбросы дурнопахнущих газов;
- коррозия;
- высокая капитальная стоимость [28].

Относительно низкая энергетическая эффективность является следствием относительно низких параметров пара, а также потерь энергии с плавом и топочными газами, которые вместе составляют 15 % от общего количества энергии, которое может быть получено при сжигании щелока [7].

Возможность взрыва топки СРК является большой проблемой для существующей системы регенерации химикатов. Причиной взрыва является взаимодействие воды с плавом. Вода может протечь из стен трубок, пронизывающих топку и дно котла. Современные виды СРК имеют надежную систему контроля, которая позволяет значительно сократить возможность взрывов топок, и в настоящее время количество взрывов варьируется от одного до двух раз в год [29].

Проблемы управления балансом серы связаны с невозможностью разделения потоков серы и натрия, что является желательным в случае применения полисульфидной варки [27].

СРК – это одно из наиболее капиталоемких оборудований, используемых на целлюлозном заводе. Агрессивная среда вызывает коррозию внутренних частей котлоагрегата, ведущую к разрушению его конструкции, и, следовательно, требует использования защитных материалов высокого качества и высокой стоимости. Проведение модернизации котла для увеличения производительности на 20 % или уменьшения выбросов, что означает установку новой системы подачи воздуха, потребует вложения 15-45 млн. евро и остановки завода на 45-60 дней. Если возникает необходимость замены существующего котла новым, то капитальные затраты составят примерно 100-200 млн. евро и остановки предприятия на 3-7 дней [30].

Все вышеуказанные недостатки являются толчком для внедрения альтернативных традиционной системе регенерации химикатов технологий. Помимо недостатков, подходящее время играет существенную роль. В настоящее время истекает срок службы котлоагрегатов, которые были построены до 1980 г., и срок службы котлов, которые были реконструированы, также подходит к концу. Таким образом, сложилась благоприятная ситуация в целлюлозной промышленности для реализации новых технологий по регенерации химикатов.

5. ГАЗИФИКАЦИЯ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА

Газификация черного щелока (ГЧЩ) – это процесс превращения органических соединений в горючие топливные газы, в основном водород и монооксид углерода, и неорганических соединений в вещества, подходящие для регенерации химикатов.

Технология ГЧЩ получила большое развитие после 1960 г. и в настоящее время рассматривается как альтернативная замена традиционной системе регенерации химикатов, благодаря нижеперечисленным преимуществам:

- более высокая энергетическая эффективность;
- более высокая производительность по восстановлению химикатов;
- разделение потоков натрия и серы;
- исключение возможности взрыва, вызванного взаимодействием воды с плавом;
- уменьшение выбросов NO_x и SO_x ;
- простота обслуживания.

Различные способы процесса ГЧЩ существуют и находятся на разных ступенях развития. Все типы ГЧЩ могут быть разделены на две группы:

- газификация при высокой температуре;
- газификация при низкой температуре.

Этот способ классификации ГЧЩ основан на температуре процесса, которая может быть выше или ниже температуры плавления неорганических веществ, содержащихся в черном щелоке, или на их физическом состоянии при выходе из реактора [31-33].

В настоящее время наиболее многообещающими и эффективными технологиями ГЧЩ при низкой и высокой температуре являются технологии двух компаний TRI [34] и Chemrec [35].

Детальное описание этих двух технологий и их сравнение между собой представлены ниже.

5.1. Газификация черного щелока при низкой температуре

Газификация черного щелока при низкой температуре (ГЧЩНТ) – это процесс, который выполняется при температуре ниже температуры плавления неорганических веществ, содержащихся в черном щелоке. Наиболее удачное исполнение этого процесса осуществила компания MTCI, а внедрила в промышленном масштабе компания TRI. В этой технологии компания TRI применяет газификатор (рис. 14), который имеет два конечных продукта: синтетический газ (синтез-газ) и соли щелочи в виде сухого остатка. Газификацию с применением парового реформинга называют

косвенной, или паровой ГЧЩ. При таком способе газификации щелока превращение органических веществ в горючие газы протекает в отсутствие воздуха или кислорода, так как пар исполняет роль газифицирующего агента [34].

5.1.1. Статус газификации черного щелока при низкой температуре

Две демонстрации работы TRI газификатора в промышленном масштабе были осуществлены в Северной Америке.

Первая установка была внедрена на предприятии, выпускающем облицовочный картон, в штате Вирджиния, США. Изначально на этом заводе использовали плавильники, функция которых заключалась только в восстановлении химикатов. В 2001 г. два газификатора, работающие при низкой температуре, стали использовать вместо плавильных печей (Приложение 3, рис. ПЗ.1). Производительность каждого газификатора достигала 200 т с.в./сут. В 2007 г. процесс был остановлен. В течение работы были выявлены следующие недостатки: забивание оборудования сажей и неполная степень превращения углерода [36].

Вторая демонстрация была проведена на бумажном предприятии в городе Трентоне, провинция Онтарио, Канада. Первоначально система регенерации на заводе отсутствовала, и черный щелок продавали другим странам, где его использовали в качестве аэрозоли, снижающей запыленность дорог. В сентябре 2003 г. газификатор с производительностью 115 т с.в./сут был введен в эксплуатацию. В установленной системе регенерации помимо газификатора использовали вспомогательный котел для сжигания синтез-газа (Приложение 3, рис. ПЗ.2). Испытание системы было завершено в декабре 2003 г. Основным препятствием исправной работы газификатора стало забивание оборудования. После проведенных многочисленных испытаний технология была снова запущена в производство

и показала степень регенерации натрия 99 % и 100 % -ю экологичность процесса. До сих пор газификатор продолжает свою работу [36].

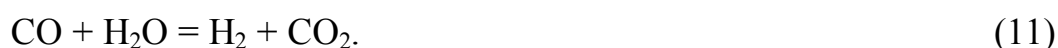
Несмотря на достигнутую степень развития технологии газификации щелоков, TRI компания решила вернуться к первоначальному применению своих газификаторов (для обработки биомассы), так как технические проблемы при газификации щелоков не нашли своего решения [33].

5.1.2. Превращение черного щелока при косвенной газификации

Косвенная газификация щелока основана на реакции пара с органическим углеродом (уравнение 10) вместо частичного окисления щелока, как при прямом способе газификации. Обработка щелока паром является эндотермической реакцией [34]:



В соответствии с реакцией (10), основными продуктами при косвенной газификации щелока являются водород и монооксид углерода. Затем пар взаимодействует с выделившимся монооксидом, и образуются добавочное количество водорода и диоксид углерода:



Во время сушки и нагрева черного щелока формируется большое количество водорода, монооксида и диоксида углерода, а также метана благодаря освобождению летучих компонентов [37].

Более 90 % соединений серы в черном щелоке превращаются в сульфидный газ под действием перегретого пара [36].

Табл. 3 показывает типичный состав и теплоту сгорания очищенного от сероводорода синтетического газа, получаемого при газификации черного щелока. Диоксид углерода, формируемый в процессе ГЧЩ, соединяется с гидроксидом калия и натрия с образованием их карбонатов (Na_2CO_3 и K_2CO_3), выходящих из газификатора в виде сухого остатка [37].

Таким образом, косвенная ГЧЩ позволяет получить синтетический газ, обогащенный водородом, со средней теплотой сгорания и почти полное отделение сернистых соединений от щелочи.

Таблица 3. Типичный состав и теплота сгорания очищенного синтез-газа, получаемого косвенной ГЧЩ [38]

Водород (H ₂), %	61,9
Моноксид углерода (CO), %	23,7
Диоксид углерода (CO ₂), %	10,5
Метан (CH ₄), %	3,5
Теплота сгорания, МДж/кг	20,95

5.1.3. Описание технологии паровой газификации черного щелока и используемого оборудования

Как было отмечено выше, паровая газификация черного щелока основана на превращении органических веществ черного щелока в синтез-газ без проведения сжигания щелока и выполняется в газификаторе, имеющем название паровой реформинг. Конструкция парового реформинга показана на рис. 14 [34].

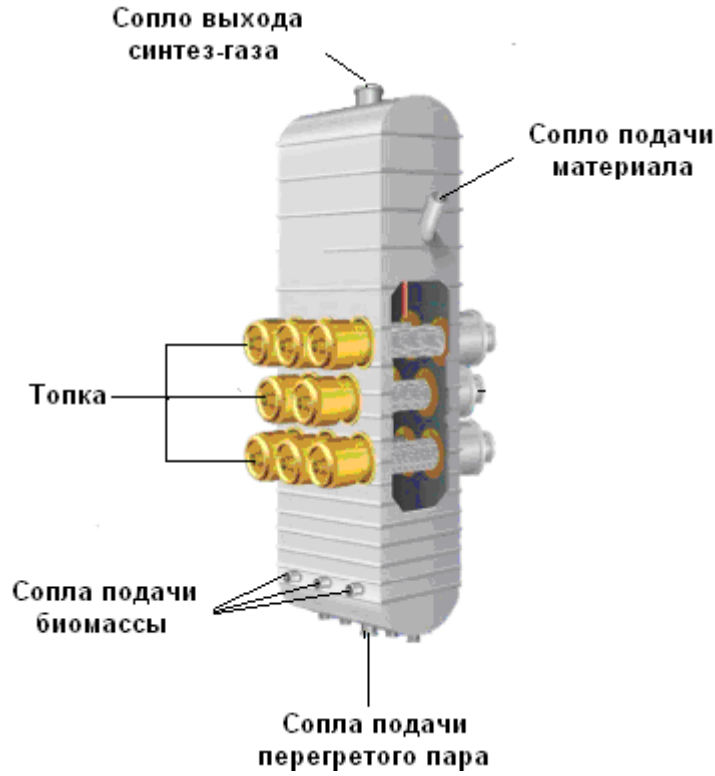


Рис. 14. Конструкция парового реформинга

Процесс ГЧЩ начинается с ввода Na_2CO_3 в паровой реформинг. Карбонат натрия используется в качестве материала, участвующего в формировании кипящего слоя при ГЧЩ. Размер частиц материала варьируется в пределах 100-600 мкм. Карбонат натрия играет роль катализатора, который обеспечивает более интенсивное взаимодействие газифицирующего агента (пара) с подаваемым сырьем (щелоком) за счет увеличения площади поверхности соприкосновения. После загрузки материала в реактор подается перегретый пар, который выполняет две функции: первая – образование кипящего слоя, вторая – источник тепла для нагрева щелока [36].

Топка газификатора представляет собой пульсирующие резонансные трубы (рис. 15) и обеспечивает косвенный обогрев щелока.

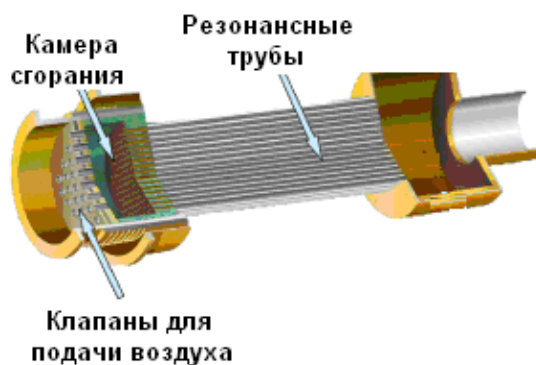


Рис. 15. Устройство пульсирующих резонансных труб

Смесь топлива и воздуха подается в камеру сгорания и воспламеняется растопочным факелом. Соотношение воздуха с топливом в смеси регулируется воздушными клапанами. Воспламенение горючей смеси ведет к ее расширению, и топливные газы выталкиваются в резонансные трубы, а затем удаляются из печи. Когда топливные газы оставляют камеру сгорания, образовавшийся вакуум вызывает поступление большего количества смеси и формирование обратного движения газов, оставшихся в трубах. Свежая поступающая смесь воспламеняется возвращающимися газами, и процесс повторяется. Частота процесса (пульсаций) составляет 60 раз в секунду. Эффективная передача тепла в газификаторе выполняется за счет перпендикулярного расположения труб к потоку карбоната натрия и пара, а также постоянного изменения движения газов в топке [34].

Черный щелок подается в реформинг-аппарат, когда температура кипящего слоя достигнет температуры процесса. Как только щелок поступает в реактор, вода испаряется из него, и летучие компоненты удаляются [34].

Неорганические соли, присутствующие в виде карбоната натрия и кальция (небольшое количество), удаляются из реактора в виде сухого остатка. Циклоны, расположенные в верхней части аппарата, необходимы для отделения твердых веществ, уносимых газами. Рис. 16 отображает принцип работы парового газификатора [34].

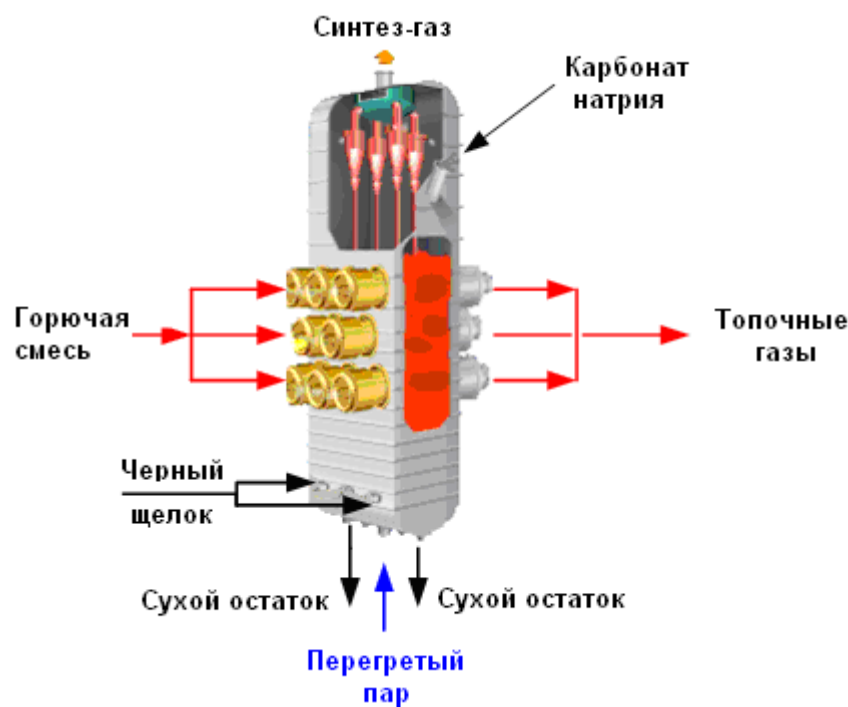


Рис. 16. Принцип работы парового газификатора

Помимо карбонатов, сухой остаток содержит элементы, не участвующие в процессе (кальций, кремний, сажа), которые удаляются противоточной промывкой и фильтрацией после его растворения. Очищенный от загрязнений щелочной раствор используется на целлюлозном заводе для приготовления белого щелока. Произведенный синтез-газ перед утилизацией в газовой турбине должен пройти очистку. На выходе из реактора газ охлаждается в парогенераторе. Нежелательные частицы удаляются из газа в скруббере Вентури, и далее газ отправляется в охладительное устройство. Очищенный и охлажденный газ поступает на многоступенчатую абсорбционную колонну, где происходит его освобождение от сернистых соединений посредством абсорбции сероводорода в смеси карбоната натрия с образованием зеленого щелока (рис. 17).

Паровой газификатор является энергетически эффективным, так как произведенные в процессе синтез-газ и пар являются главными источниками, обеспечивающими его работу [37].

Основной проблемой работы парового газификатора является поддержание требуемой температуры, которая снижает вероятность образование сажи и закупоривания реактора [36].

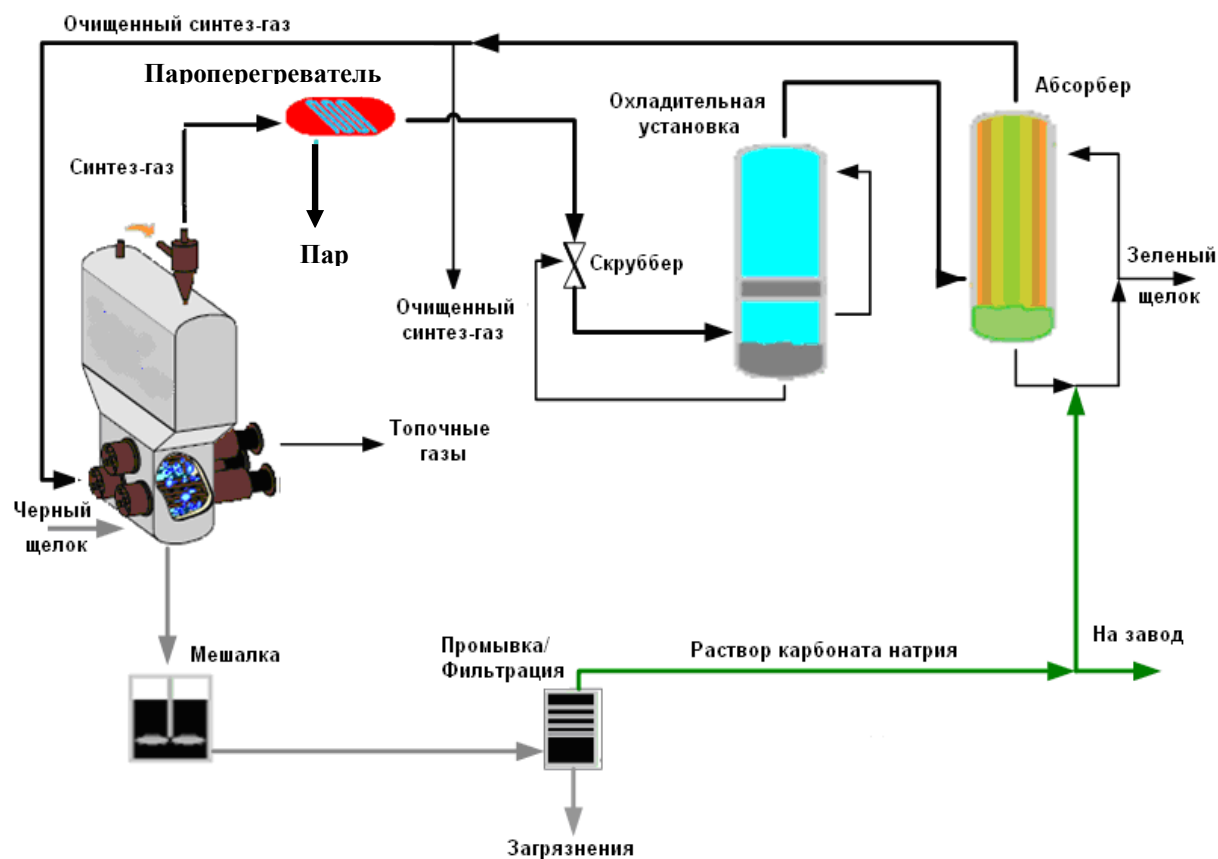


Рис. 17. Схема производства зеленого щелока и очищенного синтез-газа [37]

5.2. Газификация черного щелока при высокой температуре

Технология, при которой черный щелок газифицируется с получением синтетического газа и плава, называется газификацией черного щелока при высокой температуре. В настоящее время развитием этого способа газификации щелока занимается шведская компания Chemrec. Эта технология является аналогом газификации биомассы в потоке и называется прямой ГЧЩ.

Газификатор Chemrec, в зависимости от условий проведения процесса, протекающего в нем, может быть использован как вспомогательный агрегат к

СРК или стать полной его заменой. В первом случае щелок газифицируется при высокой температуре и атмосферном давлении с применением воздуха. Во втором случае в качестве газифицирующего агента используется кислород, и процесс протекает при высоких температуре и давлении [32].

5.2.1. Статус прямой газификации черного щелока

К настоящему времени было осуществлено четыре демонстрации технологии Chemrec, которые были проведены в США и Швеции. Первой была продемонстрирована технология ГЧЩ при высокой температуре и низком (атмосферном) давлении с применением воздуха (окислительного агента) в Швеции, 1991г. (рис. 18). Производительность такого газификатора составляла 75 т с.в./сут. В 1996 г. газификатор был снят с линии производства из-за отсутствия необходимости в дополнительной энергии [36].

Первая работа Chemrec газификатора в качестве бустера была выполнена в 1996 г. в Нью-Берне, штат Северная Каролина, США (рис. 19). Четыре года бустер работал параллельно с СРК, и его производительность составляла 300 т с.в./сут. В течение работы газификатора было обнаружено множество проблем, большинство из которых связаны с облицовкой реактора. В 2000 г. была проведена реконструкция реактора с выполнением следующих преобразований: корпус из углеродистой стали был заменен на корпус из нержавеющей стали, применение глинозема в качестве огнеупорного материала, заполнение расстояния между облицовкой и корпусом металлической пеной. В 2003 г. реактор был возвращен в процесс с увеличенной на 4 % мощностью и проработал в период с 2003-2004 гг. [36].

Проведение ГЧЩ под давлением и с использованием воздуха было выполнено на предприятии Stora Enso, Стокгольм, Швеция (1994 г.) Газификатор производил 6,6 т с.в./сут. В 1997 г. в качестве окислительного агента стали использовать кислород (рис. 20). Производительность газификатора возросла до 11 т с.в./сут. Был сделан вывод, что газификация с

применением кислорода является более эффективной по сравнению с газификацией, где газифицирующий агент – воздух, так как достигаются более высокие качество зеленого щелока и степень превращения углерода [36].

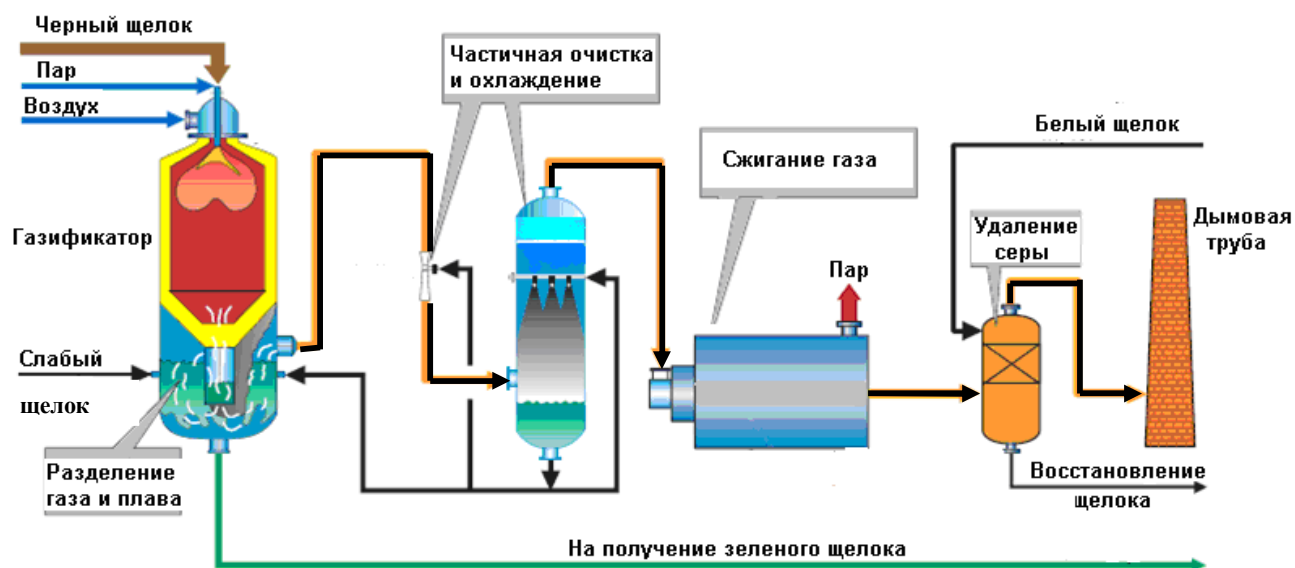


Рис. 18. Прямая газификация черного щелока при атмосферном давлении, Швеция [35]

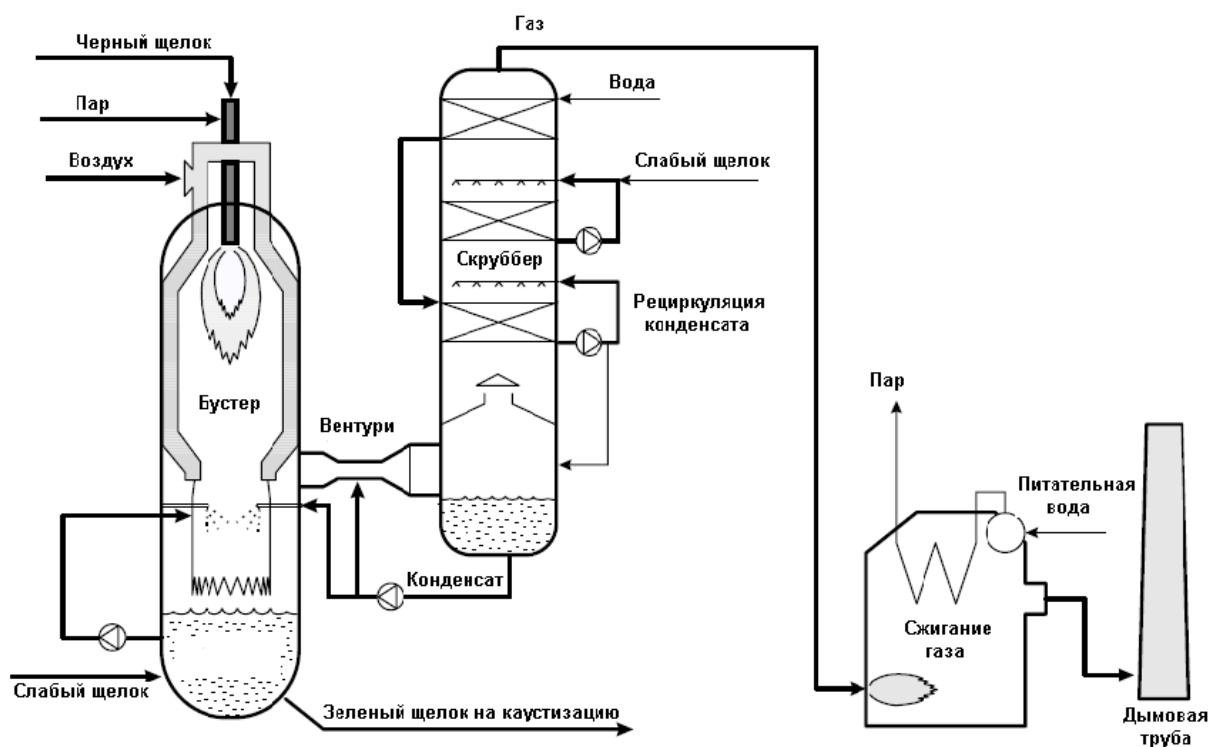


Рис. 19. Система газификации с применением бустера, США

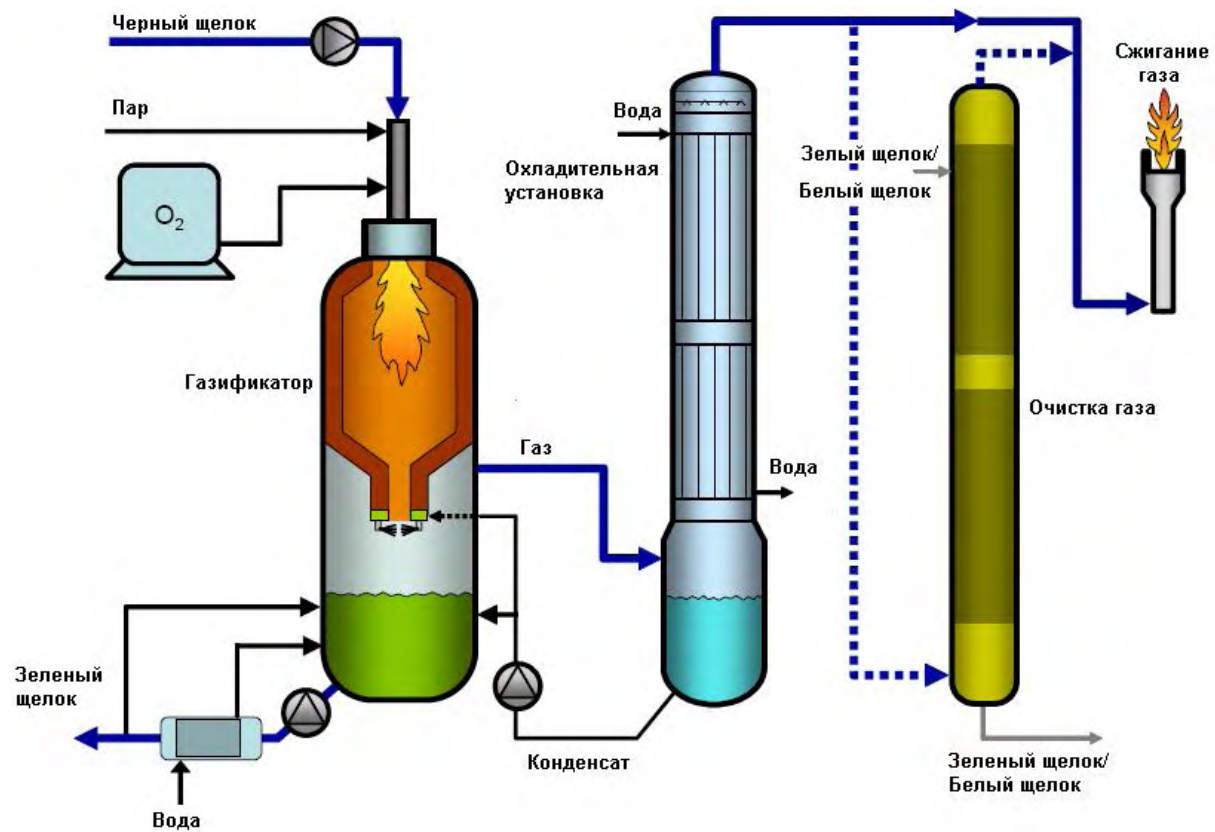


Рис. 20. Газификация черного щелока при высокой температуре и давлении, Швеция [35]

Развитие ГЧЩ под давлением привело к показу новой демонстрационной установки с производительностью 22 т с.в./сут. Условия проведения процесса были следующие: давление 30 бар и температура 1000 °С. Этот проект является многообещающим, способным полностью заменить традиционную систему регенерации химикатов. Поэтому описание технологии прямой газификации щелока, представленное ниже, сфокусировано на этом способе ГЧЩ [36].

5.2.2. Превращение черного щелока в процессе прямой газификации

Подобно традиционной системе регенерации химикатов (см. п. 3.3), черный щелок при прямой газификации распыляется и проходит через стадии сжигания, пиролиза, выжигания кокса и образованием плава (рис. 21).

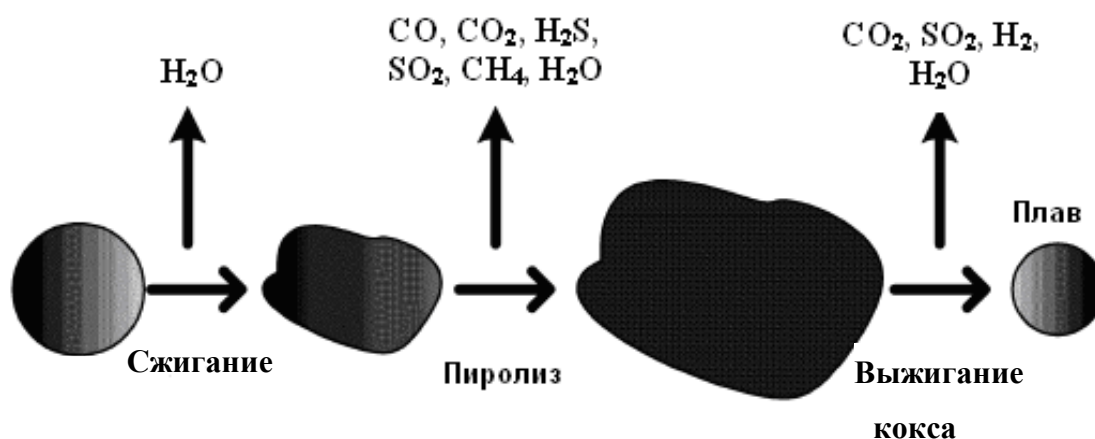


Рис. 21. Превращение черного щелока при прямой газификации [13, 39]

В соответствии с рис. 21, на стадии сжигания из черного щелока удаляется влага. Затем органические вещества, содержащиеся в щелоке, термически разлагаются с образованием газов и кокса. Оставшиеся органические вещества в коксе взаимодействуют с газифицирующим агентом, и в результате реакции образуются горючие газы и неорганические соли, находящиеся в виде плава [39].

Одной из целей прямой газификации, также как и косвенной, является производство большого количества горючих газов (CO и H_2). В данном способе обработки щелока две эндотермические реакции обеспечивают образование этих газов:



Тепло, необходимое для реализации этих взаимодействий, образуется при экзотермических реакциях сжигания органической части щелока:



При прямой газификации с применением воздуха часть соединений серы в щелоке, равная 15 %, превращается в сероводород. Когда окислительным агентом является кислород, это количество увеличивается до 55 %. Таким

образом, степень восстановления серы при прямом способе газификации меньше, чем при косвенном способе [40]. Уравнение (15) показывает реакцию образования сероводорода [34]:



Основной состав и теплота сгорания синтетического газа, очищенного от серных соединений, для прямой ГЧЩ показаны в табл. 4.

Таблица 4. Основной состав и теплота сгорания синтетического газа, получаемого при прямой газификации [41]

Характеристика синтез-газа	Окислитель – воздух	Окислитель – кислород
Водород (H ₂), %	10-15	30-35
Моноксид углерода (CO), %	8-12	28-32
Диоксид углерода (CO ₂), %	15-17	30-35
Метан (CH ₄), %	0,2-1	0,5-2
Азот (N ₂), %	55-65	1-4
Теплота сгорания, МДж/кг	2,5-3,5	7-9,5

Согласно табл. 4, газ, покидающий газификатор, в котором роль окислителя играет воздух, главным образом, состоит из азота. Концентрация горючих газов в таком синтез-газе снижается, и, следовательно, он является низкокалорийным [38].

5.2.3. Описание технологии прямой газификации черного щелока и используемого оборудования

Компания Chemrec использует для проведения прямого вида газификации установку, состоящую из газификатора и конденсатора (рис. 22). Газификатор поделен на две секции: верхнюю – реактор и нижнюю – охладитель.

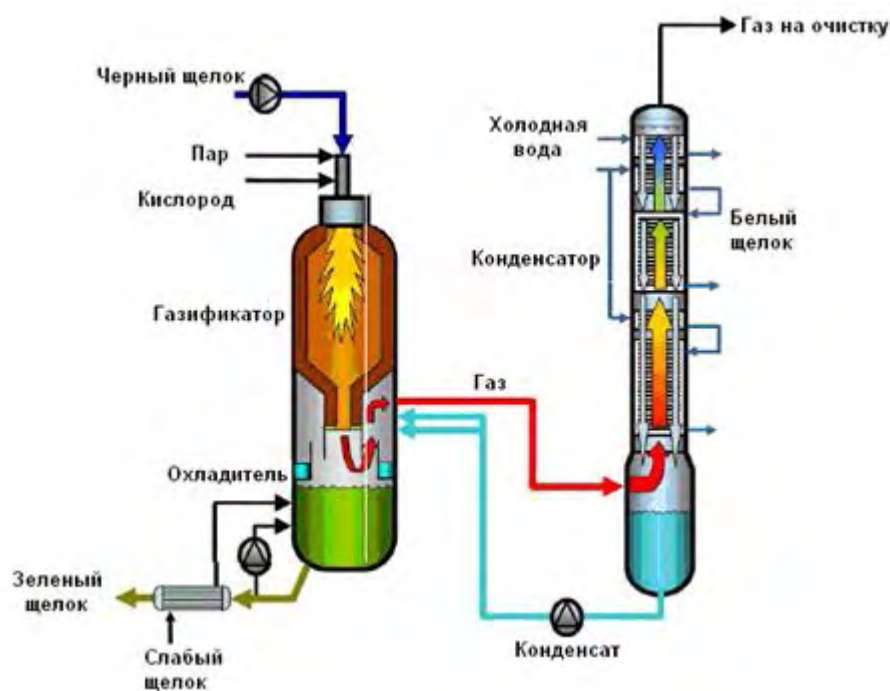


Рис. 22. Установка прямой газификации щелока [35]

Черный щелок вводится в распыливающие сопла вместе с паром, необходимым для диспергирования. Капельки щелока газифицируются при следующих условиях: температура примерно $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давление 30 бар. Кислород, используемый в качестве газифицирующего агента, вводится в реактор одновременно со щелоком. Соотношение щелока и кислорода является важным показателем, так как оно определяет температуру процесса. Результатом взаимодействия щелока с кислородом являются горючие газы, в основном состоящие из H_2 , CO , CO_2 , и плав в виде неорганических солей. Время пребывания щелока в реакторе для превращения органических веществ в газ составляет 5-10 с [42].

Продукты обработки щелока поступают в охладитель - нижнюю часть газификатора, которая является самой сложной частью аппарата. Функциями этого устройства, располагающегося под реактором, являются: быстрое охлаждение продуктов, эффективное отделение солей от газа, образование зеленого щелока и предотвращение побочных реакций. Побочные реакции, ухудшающие качество щелока, ведут к повышению нагрузки на отдел каустизации. Конденсат из противоточного конденсатора вспыскивается в

охладитель газификатора и способствует отделению газа от плава за счет силы тяжести. Плав скапливается на дне резервуара, где образуется зеленый щелок введением в газификатор белого щелока или воды. Температура в охладителе составляет 220 °С [13].

Образованный зеленый щелок направляется в теплообменники, где происходит его охлаждение. В первом теплообменнике применяется слабый щелок для охлаждения зеленого щелока, во втором – конденсат из выпарной установки. Образуемый слабый щелок, состоящий в основном из гидроксида натрия, поступает в охладитель газификатора, а конденсат направляется в противоточный конденсатор. Затем из зеленого щелока, имеющего температуру примерно 90 °С, удаляются растворенные газы для того, чтобы в дальнейшем использовать его для приготовления варочных щелоков [29].

Из реактора синтез-газ отправляется на охлаждение в конденсатор, который представляет собой цилиндрический резервуар, разделенный на три или четыре части. В верхнюю часть конденсатора подается вода. Поток образуемого конденсата движется сверху вниз, в противоположную сторону движения газа. Температура в нижней части резервуара равна температуре в охладителе газификатора. В процессе охлаждения синтез-газа пары среднего и низкого давления производятся в трех верхних частях и в четвертой нижней части, соответственно. Температура охлаждения газа достигает 40 °С.

Вода, содержащаяся в составе синтез-газа, конденсируется, и нежелательные частицы удаляются вместе с парами воды. Таким образом, наряду с охлаждением, конденсатор выполняет функцию очистки. Конденсат из установки направляется в охладитель газификатора. Так как охлажденный синтез-газ содержит 1,4-2,5 % сероводорода, то необходима его дальнейшая очистка, перед тем как использовать газ для производства энергии [29, 42].

После охлаждения газ направляется в систему очистки газа, основной функцией которой является удаление серосодержащих газов, особенно

сероводорода, абсорбцией. Избирательно осажденный H_2S направляется в разделительную колонну, из которой удаляется как отходящий газ [29].

Главной проблемой проведения прямой газификации черного щелока является выбор материала, который смог бы обеспечить защиту газификатора от агрессивных условий процесса. Также должно быть уделено внимание насосам, форсункам и соплам охладителя газификатора, чтобы избежать их закупориваний [42].

5.3. Сравнение процессов паровой газификации и газификации при высокой температуре

Пилотные установки для газификации черного щелока при низкой и высокой температуре показали, что эти два процесса могут быть использованы для полной замены традиционной системы регенерации химикатов и имеют потенциальные возможности для улучшения работы последней. Для того, чтобы понять, какой из этих методов является наиболее выполнимым в целлюлозно-бумажной промышленности, их сравнение по основным параметрам приведено ниже.

Газификация при низкой температуре имеет несколько значительных преимуществ перед высокотемпературной, такие как:

- высокая степень восстановления щелочи (99 %) из отработанного щелока, которая ведет к упрощению системы очистки газа;
- низкая температура процесса требует меньшего потребления энергии для работы реактора, и меньше энергии теряется при охлаждении газа;
- создание условий процесса в отсутствие воздуха или кислорода, в результате чего получается газ средней калорийности с высоким содержанием водорода;
- выше срок службы облицовки реактора;
- меньше силикатов образуется из-за более низкой температуры;
- более эффективное разделение потоков серы и натрия (степень восстановления серы из газа достигает 90 %) [36, 43, 44].

Эффективное извлечение соединений серы из щелока в процессе паровой газификации открывает возможности применения сульфидной варки. С другой стороны, это ведет к значительному увеличению нагрузки на систему каустизации. Главный и решающий недостаток этого типа газификации щелока – низкая скорость реакции, которая является причиной неполного превращения углерода и восстановления серы или увеличения объема оборудования. Время реакции процесса занимает 50 ч [44, 45].

На основании вышеизложенных данных можно заключить следующее: несмотря на то, что паровая газификация превосходит высокотемпературную газификацию по многим критериям, последняя является самой передовой и наиболее выполнимой технологией в производстве благодаря высокой скорости процесса (5 с) и получения желаемых конечных продуктов. Более того, для сочетания процесса газификации щелока и сжигания синтез-газа в газовой турбине наиболее предпочтительно использовать газ с давлением выше, чем в камере сгорания турбины [43].

5.4. Парогазовая установка с внутрицикловой газификацией черного щелока

Возможность повышения количества вырабатываемой электроэнергии является определяющим фактором внедрения процесса газификации на целлюлозном заводе. Выход по электрической энергии увеличивается благодаря совмещению обработки щелока в газификаторе и использования произведенного газа в парогазовой установке (рис. 23). Общее название такой системы – парогазовая установка с внутрицикловой газификацией черного щелока (ПУВГЧЦ) [46].

Ключевым звеном системы является кислородный газификатор, работающий под давлением и при высокой температуре. Полученный при газификации черного щелока синтез-газ перед подачей в газовую турбину проходит стадии охлаждения, очистки и подогрева. Газовая турбина преобразует энергию поступающего газа в электрическую энергию.

Эффективность работы газовой турбины может быть повышена за счет насыщения газа в сатураторе.

В парогенераторе подогретая питательная вода превращается в пар низкого, среднего и высокого давления под воздействием энергии отработанных газов, выходящих из газовой турбины. Пар высокого давления используется для производства дополнительного количества энергии.

Пар низкого и среднего давления, необходимый для производственных нужд, отбирается с паровой турбины, парогенератора и непосредственно с газификатора [25, 29, 47]. Парогазовая установка с внутрицикловой газификацией черного щелока может быть установлена параллельно с СРК для того, чтобы избежать потери времени на ее установку и проведение испытаний.

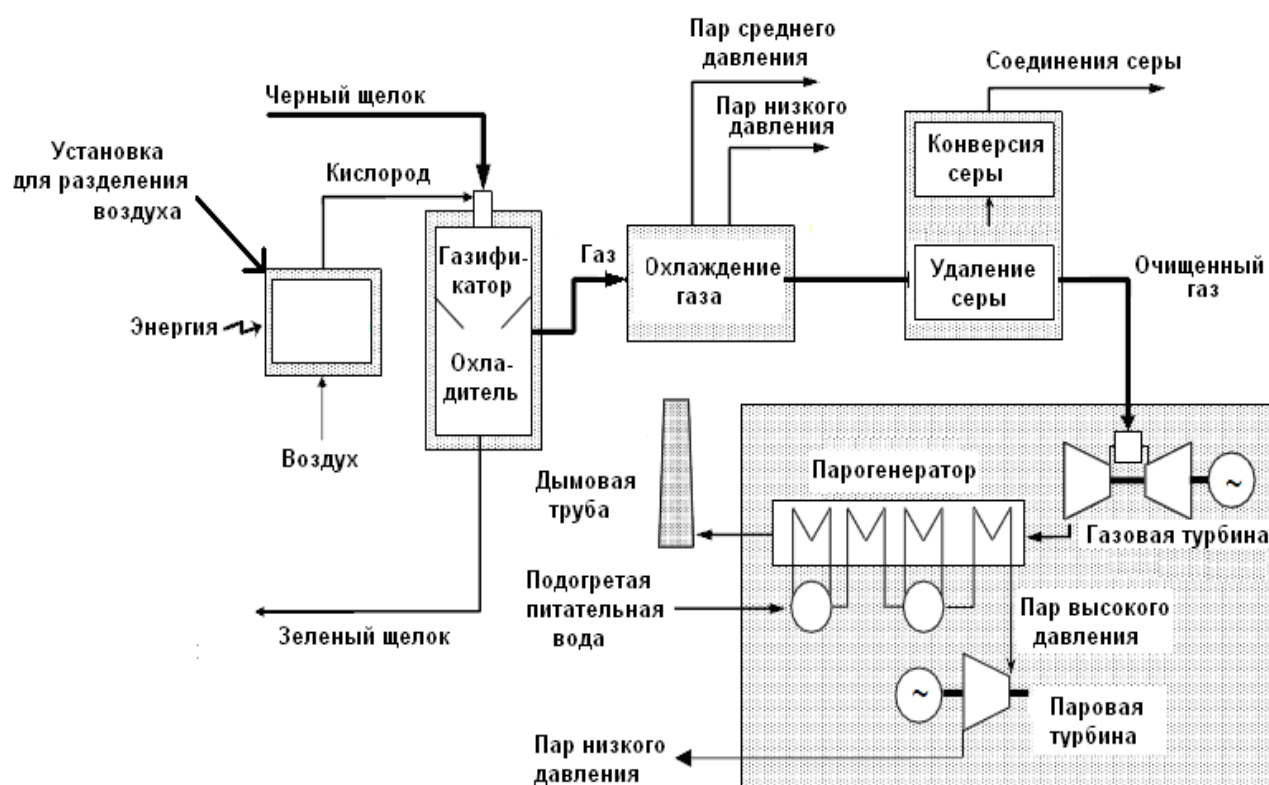


Рис. 23. Парогазовая установка с внутрицикловой газификацией черного щелока [29]

5.4.1. Газовая турбина

На сегодняшний день большинство целлюлозных предприятий используют паровые турбины для утилизации пара, получаемого при сжигании щелока в СРК. Среднее количество электрической энергии, получаемой из пара, составляет 1100-1300 кВт·ч/т вщ [9]. Отношение «энергия-пар» паровых турбин относительно низкое. При существующей ситуации на рынке цен, где цена электроэнергии, получаемой при сжигании полезных ископаемых, растет, увеличение выработки электрической энергии принесет экономическую выгоду целлюлозным предприятиям [27].

Эффективным способом повышения отношения «энергия-пар» является использование газовой турбины. Её применение для утилизации газа, полученного в процессе газификации черного щелока, возможно при использовании существующих горелок, компрессоров и газа высокой чистоты [27].

Горелки газовой турбины должны быть адаптированы для поддержания сжигания топочных газов черного щелока, теплота сгорания которых ниже, чем природного газа. Изменение дизайна горелок и их испытания требуют финансовых вложений, но в этом случае могут быть использованы результаты экспериментов, полученных при утилизации газов биомассы, угля и нефти. В настоящее время горелки, используемые для сжигания газов с низкой и высокой теплотой сгорания, производятся следующими компаниями: General Electric, ABB, Siemens, Nuovo Pignone и EGT [27].

Чистота входящих в турбину газов имеет определяющее значение, так как присутствие щелочных компонентов вызывает образование коррозии в газовой турбине и, следовательно, уменьшает срок ее эксплуатации. При газификации щелока, так же как и при его сжигании в СРК, почти все щелочные соединения находятся в виде плава, но некоторая их часть может быть выпарена. Чем выше давление процесса, тем меньше вероятность выпаривания щелочи. В процессе прямой газификации с применением

кислорода используется давление 30 бар, следовательно, газы на выходе из реактора должны иметь достаточно высокую чистоту. Более того, как было указано выше, газ проходит очистку от серы и других соединений перед его использованием в турбине. Таким образом, газ должен иметь чистоту, удовлетворяющую требованиям долгосрочной эксплуатации газовой турбины [27].

Значительным недостатком применения газовой турбины является ее установленная производительность – газовые турбины не изготавливаются на заказ с различной мощностью, как в случае с паровой турбиной. Кроме того, производительность целлюлозного завода постоянно меняется, что будет отражаться на эффективности работы турбины из-за несоответствия количества газа, поступающего в турбину, и количества газа, которое может быть переработано в ней. Рис. 24 показывает схему системы газификации и ее изменение, в зависимости от мощности используемой газовой турбины, которая по сравнению с количеством поступающего в нее газа может быть высокой, низкой и соответствующей [48].

В соответствии с рис. 24, если количество топлива (газа), подаваемого в турбину, меньше, чем ее пропускная способность, то необходимо введение дополнительного количества топлива, в качестве которого используется природный газ. Если объем газа, поступающего в турбину, превышает ее пропускную способность, то поток газа разделяется на два потока, один из которых подается непосредственно в парогенератор.

Рис. 25 иллюстрирует воздействие изменения производительности целлюлозного завода на среднее количество вырабатываемой электроэнергии и на общую эффективность работы системы.

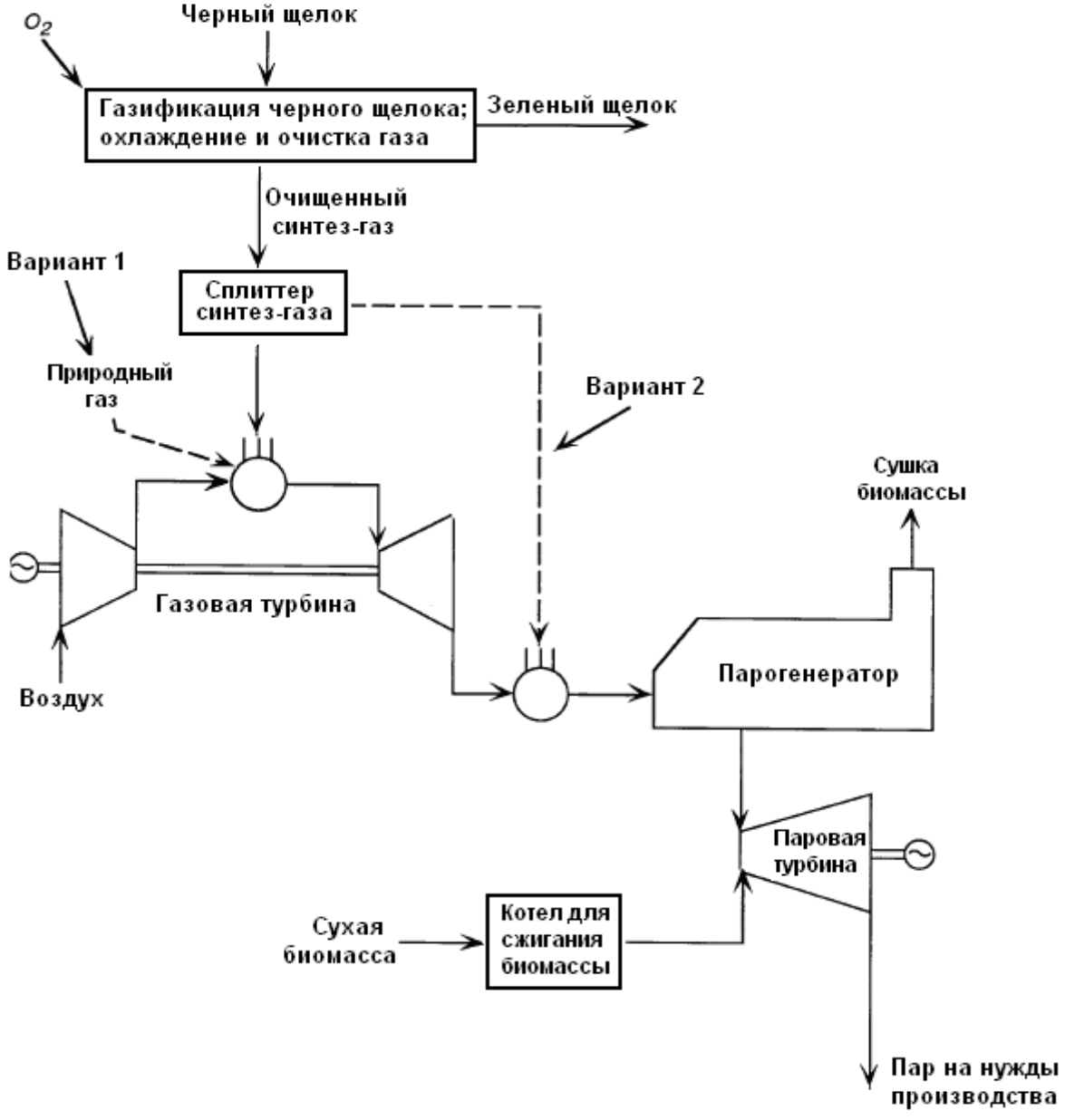


Рис. 24. Использование газовой турбины, мощность которой по сравнению с мощностью целлюлозного завода является: вариант 1- более высокой; вариант 2 - более низкой [48]

Как показано на рис. 25, уменьшение производительности целлюлозного завода ведет к снижению выработки системой электроэнергии. Это является следствием того факта, что меньше пара требуется для производственных нужд, и меньше биомассы используется для его производства. Количество потребляемой биомассы влияет на общее количество вырабатываемой парогазовой установкой электроэнергии. К тому же, количество газа,

выходящего из газовой турбины, остается неизменным, так как недостаток синтез-газа заменяется природным газом.

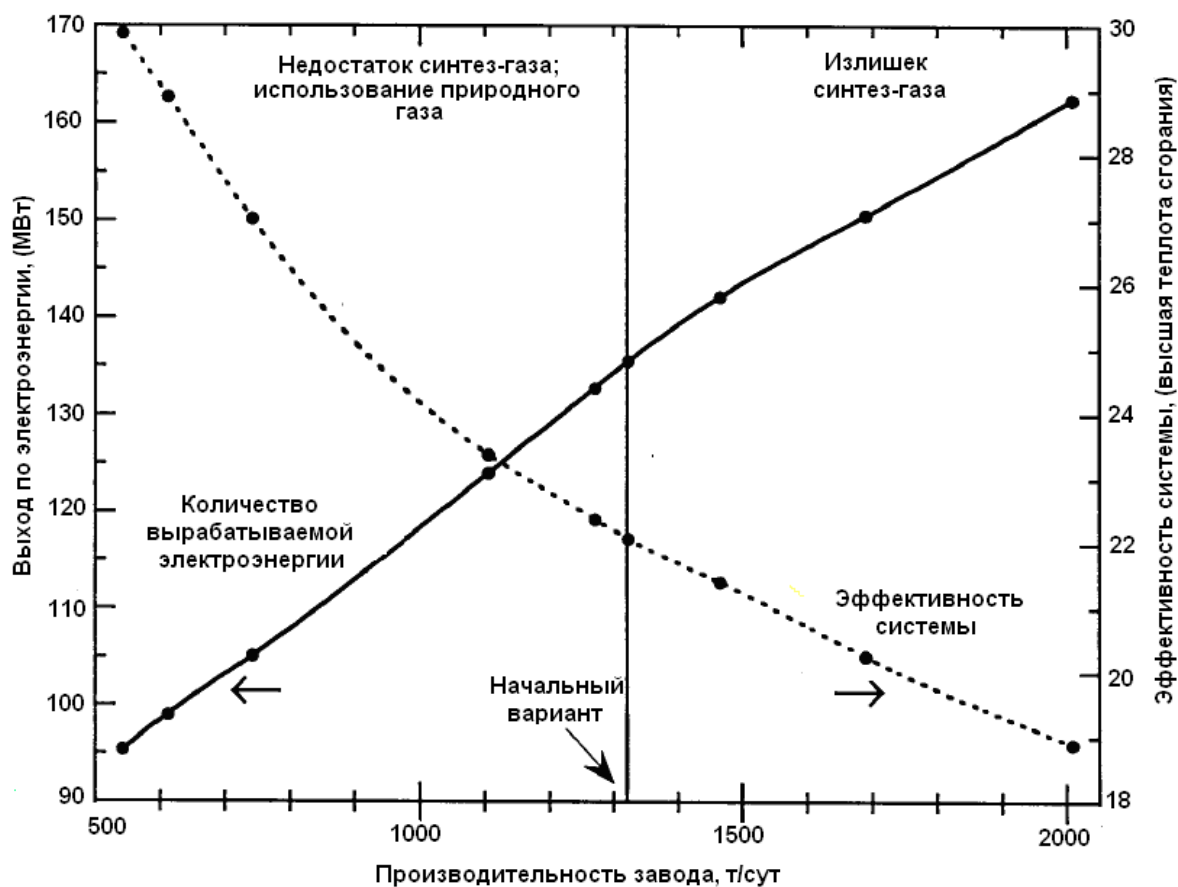


Рис. 25. Выход по электроэнергии и эффективность системы газификации в зависимости от мощности целлюлозного завода [48]

Использование природного газа не является препятствием для исправной работы турбины, и общая эффективность системы повышается, так как природный газ имеет теплоту сгорания выше, чем синтез-газ.

Рост производительности целлюлозного завода при использовании газовой турбины фиксированного размера ведет к уменьшению общей эффективности системы, так как часть газа после газификатора отправляется непосредственно в паровую турбину, и меньше биомассы потребляется. Выход по электроэнергии системы увеличивается, поскольку меньше потребляется биомассы извне [48].

Увеличение или снижение производительности целлюлозного завода оказывает негативное влияние на использование парогазовой установки в системе газификации, так как в первом случае весь газ не может быть

эффективно использован (часть его не проходит через газовую турбину), а во втором случае необходима дополнительная подача топлива (природного газа).

5.4.2. Сравнение количества энергии, вырабатываемой парогазовой установкой в системе ГЧЩ и паровой установкой в системе с СРК

Производство электрической энергии

При сгорании черного щелока в газификаторе получается газ, имеющий теплотворную способность, равную 70 % от теплотворной способности черного щелока [27].

Теплотворная способность газа зависит от температуры процесса и содержания сухих веществ в черном щелоке. Для производства газа с максимальной теплотворной способностью необходимо выполнять ГЧЩ при наиболее низкой температуре, отвечающей желаемой степени превращения углерода и скорости восстановления сульфата [27].

Для того, чтобы рассчитать количество энергии, которое может быть получено при газификации щелока, помимо эффективности газификатора, необходимо также учитывать эффективность парогазовой установки, которая составляет 42-47 % [27].

Полагаясь на допущения, указанные выше, было подсчитано, что количество электроэнергии, вырабатываемой при ГЧЩ с использованием парогазовой установки, может достигать 149,1-166,9 МВт (Приложение 4, рис. П4.1).

Более точно производительность электрической энергии системы газификации рассчитана (Приложение 4, табл. П4.1) и составляет 117,6 МВт или 2131,7 кВт·ч/т всц. Таким образом, газификатор с использованием кислорода в качестве окислителя вырабатывает около 2100 кВт·ч/т всц.

Были опубликованы многочисленные работы, в которых производились сравнения энергетических балансов системы ГЧЩ с применением парогазовой установки и традиционной системы с паровой турбиной. Эти исследования показали, что электрическая мощность первой системы значительно превышает мощность второй.

Данные в табл. 5 получены в результате проделанных расчетов на основании литературных сведений [25, 26, 48].

Таблица 5. Сравнение производительности вырабатываемой электроэнергии при сжигании щелока и при его газификации

		Электроэнергия (E), кВт·ч/т ввц	$E_{Г}/E_{СРК}$
Тип СРК	T = 450 °C P = 60 бар C = 75 %	662,4	3,2
	T = 480 °C P = 87,2 бар C = 80 %	899,5	2,3
	T = 520 °C P = 103,5 бар C = 85 %	1257,3	1,6
Газификатор (Г)	T=1000 °C P=25 бар C = 75 %	2100	

В табл. 5 отражены данные, полученные на основе табл. П4.1 и табл. 2, которые показывают сравнение энергетических балансов двух систем.

В соответствии с табл. 5, система газификации черного щелока производит в три раза больше электрической энергии по сравнению с системой Томлинсона, где используется старый тип СРК, и почти в два раза больше, чем в системе, где используется современный СРК.

Для того, чтобы оценить выгоду системы газификации перед системой Томлинсона, необходимо сравнить не только электроэнергию, которую она может выработать, но и количество энергии, которую эта система

потребляет. Табл. 6 показывает энергетический баланс обеих систем. СРК производительностью 1700 кВт·ч/т вцц установлен на целлюлозном заводе Куми, Финляндия.

Таблица 6. Выработка электроэнергии при ГЧЩ и при его сжигании в СРК

	Выработка электроэнергии, кВт·ч/т вцц	Потребление электроэнергии, кВт·ч/т вцц	Электроэнергия для продажи, кВт·ч/т вцц
Газификатор компании Chemrec	2100	1050	1050
Современный СРК	1700	730	970

В соответствии с табл. 6, с помощью системы газификации черного щелока на целлюлозном заводе возможно производить количество электрической энергии, которое превышает выработку электроэнергии современного сульфатного завода примерно на 400 кВт·ч/т вцц. Однако из-за большего потребления энергии системой газификации, количество энергии, которое может быть продано, составит на 80 кВт·ч/т вцц больше, чем при сжигании щелока. Тем не менее, эта разница существенна. Например, при производительности 500 000 т вцц/год и стоимости электрической энергии 38 евро/МВт·ч [49], выгода от продажи дополнительного количества энергии составит 1,5 млн. евро/год.

Восстановление тепла

Благодаря использованию газовой турбины, в которой энергия поступающего газа рационально расходуется на выработку электрической энергии, количество вырабатываемого пара при ГЧЩ сравнительно небольшое [27].

На основе теплового баланса системы газификации (П 4.1), количество образуемого пара составляет 9,1 ГДж/т вцц, что в два раза меньше, чем при

сжигании щелока в СРК. Таким образом, при ГЧЩ завод будет испытывать недостаток пара, необходимого для обеспечения производственных нужд, и использование котла для сжигания биомассы будет обязательным условием. Табл. 7 указывает количества пара и электроэнергии, потребляемые при производстве различных видов целлюлозы.

Таблица 7. Потребление пара и электрической энергии на целлюлозном заводе [30]

Порода древесины	Вид целлюлозы	Потребление пара, ГДж/т	Потребление электроэнергии, кВт·ч/т
Хвойная	Небеленая	7,5–10,6	400–490
	Небеленая сухая	10–13,9	520–630
	Беленая	9–12	540–680
	Беленая сухая	11,5–15	660–800
Лиственная	Небеленая	7–10	390–500
	Небеленая сухая	9,5–13,2	500–650
	Беленая	8,5–11	510–620
	Беленая сухая	10,9–14	630–760

Рис. 26 иллюстрирует, что для удовлетворения нужд завода в паре может понадобиться дополнительное сжигание биомассы. При газификации черного щелока требуется значительно большее количество потребляемой биомассы, чем при сжигании щелока в СРК.

Количество вырабатываемого пара в системе газификации может быть увеличено за счет поднятия давления в реакторе. Это объясняется тем, что при увеличении давления температура выходящего из реактора газа также увеличится, что позволит получить дополнительное количество пара низкого и среднего давления в конденсаторе при его охлаждении (рис. 27).

Помимо увеличения давления, которое ограничивается способностью облицовочного материала выдерживать воздействие агрессивной среды, дополнительное количество тепловой энергии, выделяемое в интервале температур 100–160 °С и ниже 100 °С, может быть эффективно использовано

для подогрева питательной воды, а также промывной воды, используемой в отбельном цеху [27].

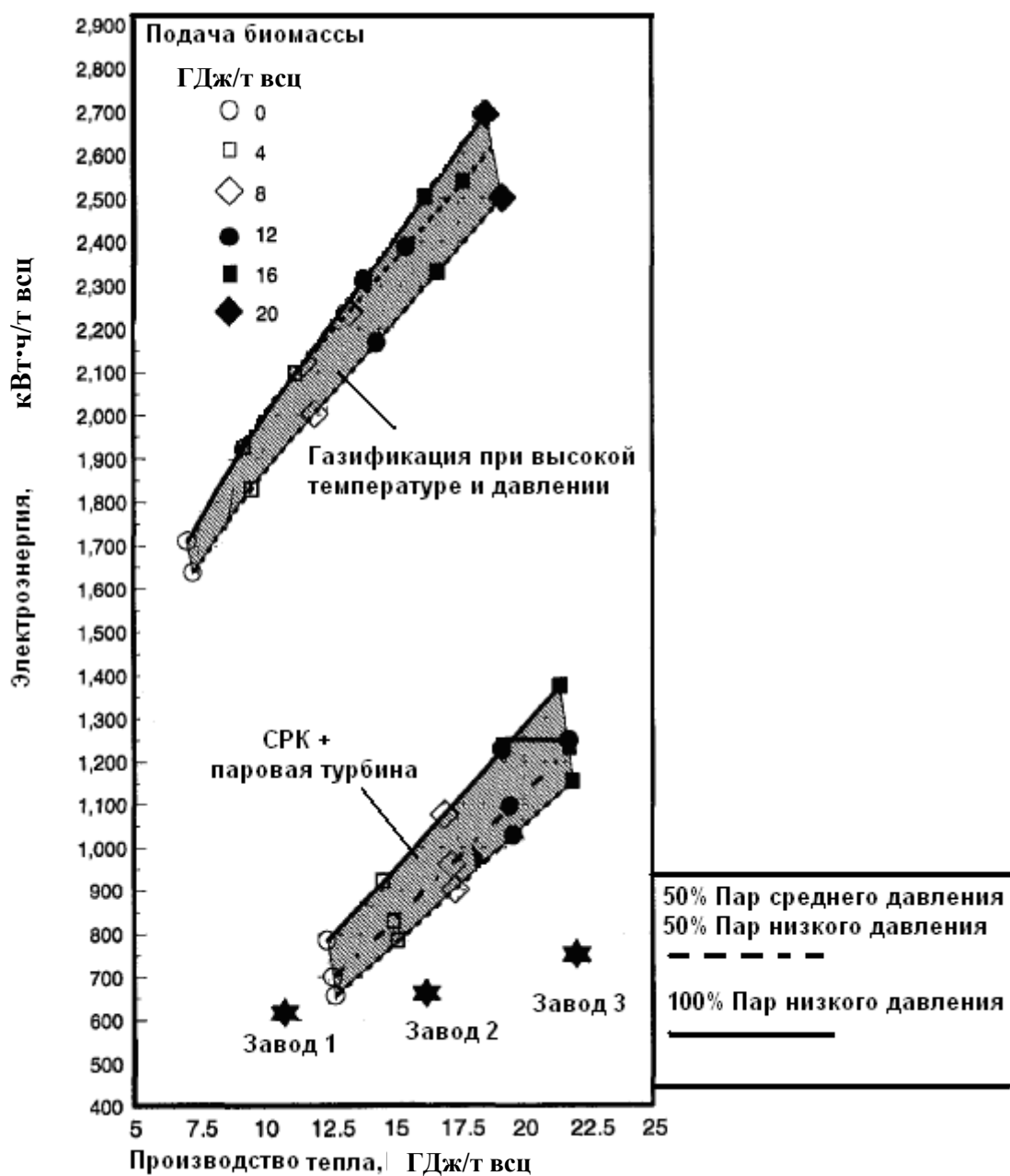


Рис. 26. Тепловой и энергетический баланс для системы ГЧЦ и системы Томлинсона [50]

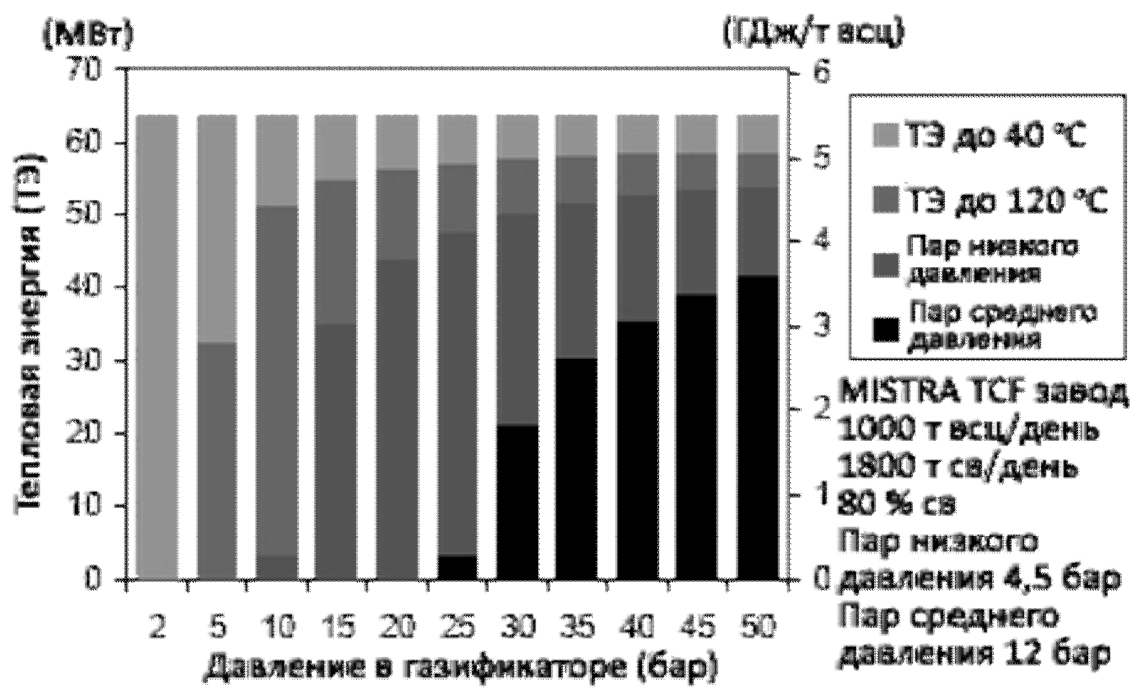


Рис. 27. Влияние повышения давления на количество вырабатываемого пара

Подводя итог изложенному выше, система газификации черного щелока позволяет увеличить соотношение «энергия/пар». Производя дополнительное количество электроэнергии, завод страдает от недостатка пара, который необходим для производственных нужд, и оказывает ли это негативное влияние с экономической точки зрения, зависит от стоимости электрической и тепловой энергии. В России 1 МВт электроэнергии стоит 38 евро, в то время как стоимость пара составляет 7-8 евро [49, 51]. В Финляндии разница между стоимостью этих видов энергии приблизительно такая же. Таким образом, увеличение отношения «энергия/пар» является правильным направлением, потому что влечет за собой существенную экономическую выгоду, которая в пересчете на годовой объем вырабатываемой продукции составляет несколько миллионов евро.

5.4.3. Важность технологии газификации черного щелока как источника энергии

Для того, чтобы оценить значимость процесса газификации черного щелока как альтернативного способа производства электроэнергии для

какой-либо страны, необходимо учитывать место, которое может занять данная технология в ее энергетическом балансе.

Финляндия – страна, потребляющая большое количество электроэнергии из-за хорошо развитой промышленности, а также из-за ее расположения на севере. В то же время, Финляндия имеет ограниченные запасы горючих полезных ископаемых, и поэтому большое внимание уделяется производству электроэнергии из вторичных источников (табл. 8).

Таблица 8. Производство электроэнергии в Финляндии [52]

Источник	Выработка, 2007 г.	
	10 ³ ГВт·ч	%
Ветер	0,3	0,3
Нефть	0,4	0,4
Отходы	0,5	0,6
Торф	5,8	6,7
Уголь	8,5	9,8
Биотопливо	8,9	10,2
Природный газ	10,9	12,5
Импорт	12,8	14,7
Энергия водного потока (ГЭС)	16,8	19,4
Ядерная	22,0	25,4
Всего	86,9	100

Как видно по табл. 8, основными источниками электроэнергии в Финляндии являются ядерное топливо, энергия водного потока и газ.

Для того, чтобы сравнить газификацию черного щелока с другими источниками энергии, необходимо рассчитать количество электроэнергии, которое может быть выработано этой технологией за год. Финляндия производит 7,7 млн. т. сульфатной целлюлозы за год (Приложение 5, рис. П5.1). Принимая во внимание, что система газификации позволяет получить 2100 кВт·ч/т электроэнергии, годовая выработка в Финляндии будет составлять $16,2 \cdot 10^3$ ГВт·ч/год, что уступает только мощностям атомных станций или гидроэлектростанций. Часть полученной энергии должна быть

использована для технологических нужд, другая часть, равная $8,1 \cdot 10^3$ ГВт·ч/год, может быть продана. Таким образом, система газификации имеет возможность войти в ряд основных технологий по производству энергии, а черный щелок может стать одним из основных источников электроэнергии для Финляндии.

Россия является страной с огромными запасами полезных ископаемых (нефть, газ, уголь), и по этой причине ее энергетический баланс основан на первичных источниках энергии (табл. 9) [53].

Таблица 9. Производство электроэнергии в России

Источники	Производство, 2005 г.	
	10^3 ГВт·ч	%
ТЭЦ (теплоэлектростанции)	610,0	64
*ГЭС (гидроэлектростанции)	171,6	18
АС (атомные станции)	162,0	17
*Другие виды источников (сжигание биомассы, небольшие ГЭС, геотермальная энергия и энергия ветра)	9,5	1
Общее количество	953,1	100

* Возобновляемые источники энергии

В соответствии с годовым производством сульфатной целлюлозы в России (Приложение 5, рис. П5.2), которое составляет $4,1 \cdot 10^6$ т/год, количество вырабатываемой энергии с использованием системы газификации будет равно $8,6 \cdot 10^3$ ГВт·ч/год, из которых $4,3 \cdot 10^3$ ГВт·ч/год могут быть проданы. На основании этих данных, газификация черного щелока с получением электрической энергии не окажет сильного влияния на энергетический баланс России, но эта технология способна внести значительный вклад в производство биоэнергии в нашей стране.

В настоящее время большое внимание уделяется защите окружающей среды. Выбросы диоксида углерода при сжигании первичного топлива (угля, нефти, природного газа) ведут к парниковому эффекту и, как результат, - к изменению климата, поэтому очень важно на сегодняшний день находить

альтернативные источники энергии и производить био- или «зеленую» энергию.

Несмотря на место, которое данная технология может занять как источник производства электроэнергии в энергетическом балансе России, Финляндии или какой-либо другой страны, принимая во внимание вышеуказанные данные, цены на электрическую энергию и ужесточение экологических нормативов, эта технология принесет значительную экономическую выгоду в размере нескольких миллионов евро.

5.4.4. Возможности внедрения газификации черного щелока

Производительность системы газификации напрямую зависит от мощности целлюлозного предприятия и количества образующегося черного щелока.

Как показано выше, для производства 2100 кВт·ч/т электрической энергии небольшим газификатором с газовой турбиной мощностью 70 МВт требуется, чтобы производительность завода была на уровне 1322 т вцц/сут или приблизительно 450000 т вцц/год. Увеличение производства электричества в 3,5 раза, используя промышленный газификатор с газовой турбиной мощностью 250 МВт, может быть достигнуто при условии увеличения производительности завода во столько же раз, т. е. примерно 1600000 т/год. Принимая во внимание эту зависимость, необходимо учитывать ситуацию, сложившуюся в мире целлюлозно-бумажной промышленности. В табл. 10 отражены данные о мощности целлюлозных заводов и количестве производимой целлюлозы в мире.

Как показывает табл. 10, мощность предприятий лежит в широких пределах. Доля предприятий, производящих более 450000 т вцц/год, значительна, и она постоянно растет. Большинство из самых маленьких заводов расположены в Китае, тогда как крупнейшие заводы принадлежат Бразилии [54].

Таблица 10. Производство целлюлозы в мире, 2000 г. [54]

Мощность, т всц/год	Количество заводов	Доля, %
150 000 и меньше	249	44,9
150 000-300 000	141	25,4
300 000-450 000	98	17,6
450 000 и больше	67	12,1
Всего	555	100
Всего мощность, т всц/год	120 000 000	

Согласно [55], в течение 2003 г. производительность целлюлозных заводов в Европе варьировалась в пределах от 250000 т всц/год до 700000 т всц/год, при этом крупнейшие производители находились в Швеции и Финляндии. Точные данные по мощностям целлюлозно-бумажных заводов Финляндии, определяющие, что их средняя производительность находится в пределах 450000-570000 т всц/год, представлены в табл. 11 (2000 г.) и Приложении 6 (2006 г.).

Таблица 11. Мощность целлюлозных заводов Финляндии в 2000 г. [54]

Мощность, т всц/год	Количество заводов	Доля, %
150 000 и меньше	1	5,6
150 000-300 000	4	22,2
300 000-450 000	5	27,8
450 000 и больше	8	44,4
Всего	18	100
Всего мощность, т всц/год	6 900 000	

Относительно России, можно отметить, что крупнейшие целлюлозно-бумажные предприятия производят 500000-1000000 т всц/год (табл. 12).

Таким образом, основываясь на вышеизложенном, можно сделать вывод, что возможность внедрения газификации черного щелока в качестве системы регенерации химикатов с выработкой 2100 кВт·ч/т всц электроэнергии на существующих предприятиях достаточно широка, как в России и Финляндии, так и во всем мире. Наиболее подходящий момент для

введения технологии газификации на заводах настанет тогда, когда закончится срок службы действующих СРК [56].

Таблица 12. Производство целлюлозы в России и количество товарной целлюлозы, 2005 г. [57]

Целлюлозно-бумажные заводы	Производимая целлюлоза	Товарная целлюлоза
	Мощность, 10 ³ т вцц/год	
Архангельск	826,6	227,9
Котлас	999,4	351,1
Сыктывкар	545,0	9,4
Усть-Илимск	713,9	656,9
Братск	758,6	495,7

5.4.5. Трудности, связанные с внедрением ГЧЩ

Несмотря на то, что газификация черного щелока кажется многообещающей технологией для целлюлозно-бумажной промышленности, существуют обстоятельства, препятствующие ее внедрению в промышленность. Наиболее значимые из них следующие:

- доступность финансовых средств для реализации;
- защита газификатора от агрессивной среды;
- повышенная нагрузка на цех каустизации [30].

Финансовые риски

Наиболее серьезными препятствиями на пути к внедрению технологических инноваций являются необходимость значительных финансовых вложений и риск, связанный с возможностью их потерять. Целлюлозно-бумажная промышленность – высоко капиталоемкая промышленность и, к сожалению, недостаточно привлекательная для инвесторов [58].

Система регенерации – наиболее дорогостоящая часть целлюлозного завода, и вложенные в нее инвестиции имеют большой срок окупаемости. В литературе встречаются различные данные о стоимости существующей системы регенерации и новой технологии газификации черного щелока. Большинство из опубликованных исследований показывали, что проектная стоимость ПУВГЧЩ превзойдет стоимость существующей системы регенерации примерно в два раза. Согласно [48], капитальная стоимость традиционной системы регенерации, рассчитанная для целлюлозного завода мощностью 1430 т абсолютно сухой небеленой целлюлозы в день, равна 136,2 млн. долл. США, в то время как капитальная стоимость высокотемпературной ПУВГЧЩ для того же завода равняется 218 млн. долл. США. В дополнение к высоким капитальным затратам, ожидается, что эксплуатационные расходы и затраты на техническое обслуживание и ремонт для системы газификации также будут выше, в сравнении с традиционной системой регенерации [47].

В соответствии с приведенными данными, становится очевидным, что система газификации требует значительных капиталовложений. Опыт внедрения новой технологии в производство показывает, что для владельцев предприятий необходимы гарантии успешной реализации процесса до того, как в него будут вложены деньги. Представленные публично демонстрации процесса газификации черного щелока являются недостаточными, так как поведение данной технологии с использованием парогазовой установки и возникающие в связи с этим проблемы остаются неясными. Таким образом, слишком рано говорить о процессе газификации в промышленном масштабе и о проявлении активного интереса целлюлозных заводов к внедрению данной технологии до демонстрации работы этой системы вместе с парогазовой установкой.

Очевидно, что те страны, для которых возобновляемые источники энергии имеют большое значение в энергетическом балансе, готовы вкладывать деньги в технологию газификации черного щелока, как способ

увеличения выработки электроэнергии. Например, для Финляндии заинтересованность, проявленная к этому процессу, а также связанные с этим риски являются оправданными, так как в этой стране более 10 % электроэнергии производится с использованием биомассы (Финляндия является лидером в производстве биоэнергии, располагая обширными наработками в этой области). В России доля выработки электроэнергии с использованием возобновляемых источников, исключая гидроэлектростанции, составляет примерно 0,5 %, в то время как количество невозобновляемых источников энергии значительно. Следовательно, Россия не будет принимать активное участие в развитии технологии газификации черного щелока с точки зрения ее промышленного внедрения без более веских причин, чем увеличение производства электроэнергии [58].

Облицовка газификатора

Высокая температура и давление так же, как и щелочная среда, вызывают разрушение конструкции газификатора. Следовательно, газификатор должен иметь хороший защитный материал, выдерживающий воздействие агрессивных условий процесса. Существуют два типа защиты корпуса газификатора: огнеупорная кирпичная облицовка (рис. 28а) и облицовка в виде огнеупорных охлаждающих труб (рис. 28б) [56].

Кирпичная облицовка, выполненная из глиноземного огнеупора, применялась первоначально в газификаторе, установленном в Стокгольме. Испытания работы газификатора проводились в течение 1000 ч. По окончании испытаний структура облицовки была тщательно изучена. Результаты испытаний показали, что на поверхности кирпичей обнаружены продукты реакций взаимодействия окиси алюминия и соединений плава, что свидетельствует о ненадежности данного типа облицовочного материала. Срок службы газификатора с таким типом облицовки составляет приблизительно один год. Продлить срок эксплуатации кирпичной

облицовки до двух лет возможно, если использовать магнезиальный огнеупор. Недостатком приведенного типа защиты корпуса газификатора являются высокая стоимость и неустойчивость к тепловым ударным нагрузкам [59-61].

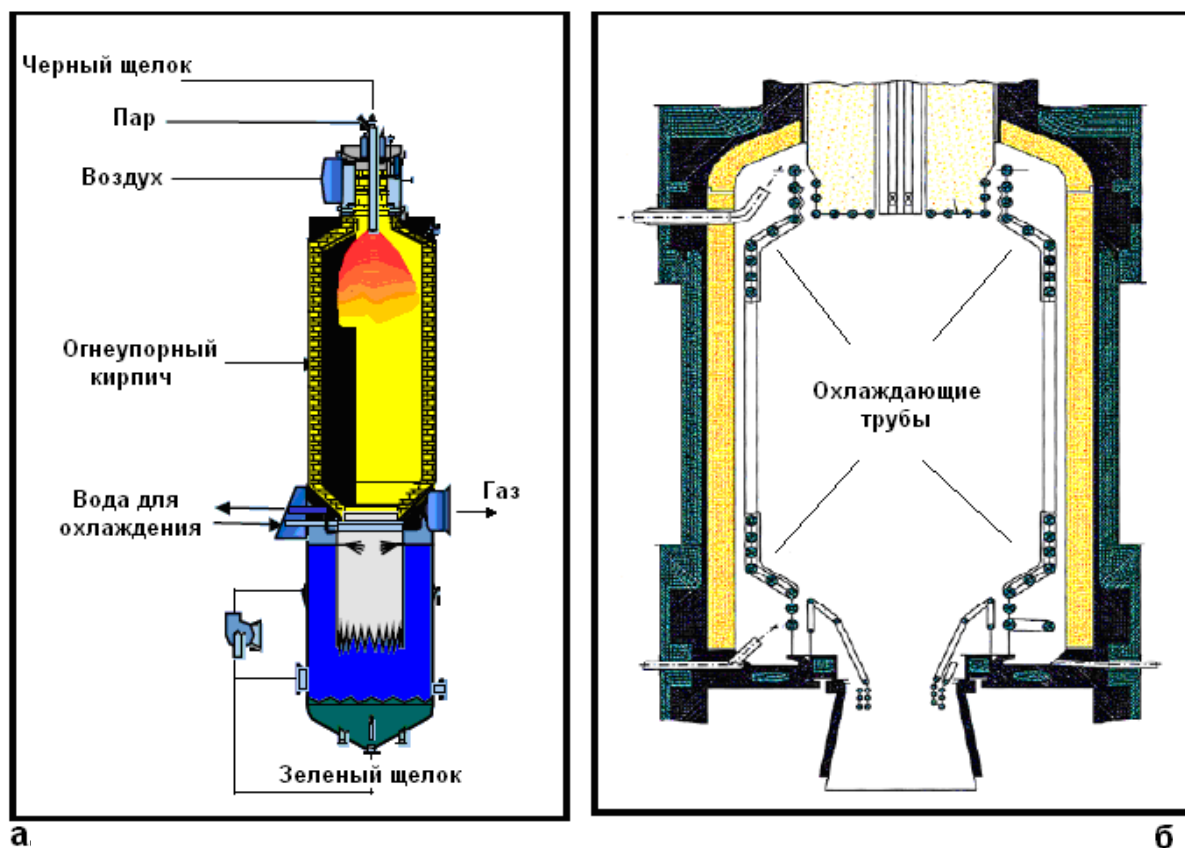


Рис. 28. Виды защиты корпуса газификатора

Вторым способом защиты корпуса газификатора является использование облицовки в виде охлаждающих труб, в которых холодная вода, находящаяся под давлением, охлаждает огнеупорное покрытие до температуры ниже температуры плавления неорганических соединений черного щелока и уменьшает тепловой удар (рис. 29) [62].

Материал, покрывающий трубы, помимо хорошей теплопроводности и коррозионной стойкости, должен иметь высокий коэффициент теплового расширения для обеспечения хорошего контакта с трубами. Среди материалов, подвергшихся испытаниям, наилучшие результаты дал огнеупорный материал на основе магнезии [62].

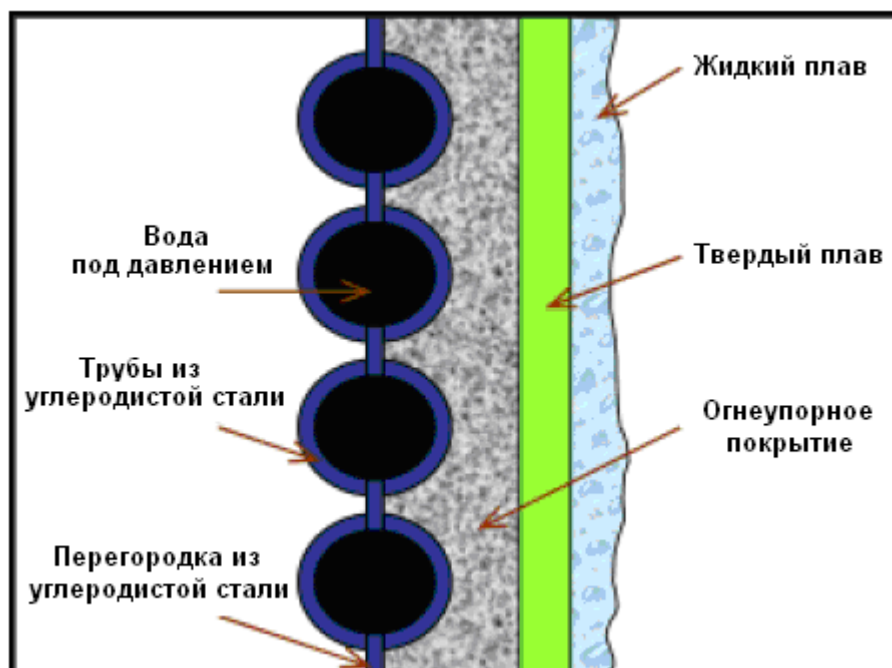


Рис. 29. Облицовка в виде охлаждающих труб

Итак, защита газификатора от агрессивных условий процесса имеет большое значение, так как определяет срок эксплуатации реактора и, следовательно, реализацию газификации как технологии в целом. Материал, который обеспечивает надежную и недорогую защиту, в настоящее время не найден. Существующих знаний в этой области недостаточно, и поэтому, требуется проведение дальнейших исследований [61].

Увеличение нагрузки на каустизационный цех

Как было отмечено в п. 5.2.2, процесс газификации, происходящий в газификаторе, имеет на выходе два продукта: газ, содержащий сероводород, и плав, состоящий в основном из карбоната натрия. В связи с естественным разделением этих двух потоков, серы и натрия, становится возможным получение белого щелока различного состава, что может быть достигнуто изменением соотношения этих двух потоков. Это, в свою очередь, дает возможность использовать альтернативные сульфатному процессу методы

варки, которые позволят увеличить выход целлюлозы с тонны древесины [63].

Отрицательное последствие разделения потоков серы и натрия при газификации – увеличение нагрузки на цех каустизации. В случае высокотемпературной газификации, нагрузка на 16 % больше, чем для традиционной системы регенерации. Это объясняется химическими реакциями, протекающими в этих двух процессах. При системе регенерации с СРК продуктом сгорания является плав, состоящий из Na_2S и Na_2CO_3 , в то время как при регенерации с использованием газификации черного щелока сера частично участвует в образовании сероводорода, и свободный натрий реагирует с диоксидом углерода, формируя дополнительное количество Na_2CO_3 в зеленом щелоке. Согласно уравнениям (2) и (3), увеличение количества карбоната натрия, участвующего в реакции восстановления NaOH , требует большего расхода извести и топлива для известерегенерационной печи, что, несомненно, увеличивает нагрузку на каустизационный цех [31].

Согласно [31] и [64], нагрузка на каустизационный цех будет увеличиваться не настолько, что потребуются установка дополнительных каустизатора и известерегенерационной печи, но при этом необходимо будет повысить производительность печи. Это может быть достигнуто двумя методами: применением нетрадиционного способа каустизации и использованием для горения воздуха, обогащенного кислородом.

Первоначальными причинами для развития нетрадиционного способа каустизации являлись расходы на топливо и высокая стоимость печи. В дальнейшем, причиной к этому послужила необходимость снижения нагрузки на каустизационный цех при применении технологии газификации черного щелока. Принцип этого способа каустизации состоит в следующем:

- введение оксида вещества (например, SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) или оксида амфотерного металла (например, Al_2O_3);

- взаимодействие оксида с карбонатом натрия, присутствующим в черном щелоке, с образованием соли натрия и диоксида углерода;
- растворение образующегося плава.

В соответствии с растворимостью образующихся продуктов нетрадиционные способы подразделяются на два класса: прямая каустизация, при которой, кроме гидроксида натрия, образуется нерастворимый продукт, и автокаустизация, где все продукты растворимы. Прямая каустизация предпочтительна при значительном увеличении нагрузки, которое возможно при низкотемпературной газификации. Для высокотемпературной газификации, при которой нагрузка увеличивается незначительно, наиболее подходящей является автокаустизация. Оксид бора (B_2O_3) является наиболее многообещающим из всех соединений, которые могут использоваться при автокаустизации. Кратко, этот процесс может быть представлен двумя реакциями: уравнения (16) и (17), первая реакция происходит в газификаторе, а вторая – в баке для растворения плава:



Борат натрия ($NaBO_2$), циркулируя в производственном цикле, негативно влияет на выход целлюлозы, поэтому целесообразнее использовать автокаустизацию частично, как дополнение к традиционной каустизации. Другим существенным недостатком является высокая стоимость химикатов, используемых при автокаустизации [64].

Способ обогащения кислородом воздуха, применяющегося для сгорания, может применяться в тех случаях, когда требуется незначительное повышение производительности известерегенерационной печи. Требуемое количество кислорода может быть образовано воздухоразделительной установкой, которая входит в состав системы газификации под давлением. При этом потребуется увеличение размеров данной установки, но это

увеличение обойдется дешевле, чем установка другой печи, даже с учетом затрат на модернизацию существующей печи [31].

6. МНЕНИЯ ЭКСПЕРТОВ

В процессе изучения технологии газификации черного щелока проводились интервью ряда специалистов в этой области, для того чтобы узнать их мнение о наиболее интересных аспектах этой технологии, а также получить ответы на возникшие вопросы. Опрос специалистов проводился при личных встречах и по электронной почте. Основная часть вопросов и полученные на них ответы отражены в Приложении 7. Краткие выводы, сформулированные на основании проведенных интервью, представлены ниже [65-67].

В соответствии с Приложением 7 (табл. П7.1), по мнению специалистов, наиболее многообещающей технологией ГЧЩ является высокотемпературная, которая разрабатывается компанией Chemrec. Причиной успешного развития технологии в этом направлении является высокая скорость превращения углерода в горючие газы. Восстановление основной части химикатов происходит с образованием плава, как и при традиционной системе регенерации, что позволяет судить о надежности технологии с этой точки зрения. Что касается низкотемпературной газификации щелока, теоретически выход по электроэнергии на тонну щелока выше, чем при Chemrec - способе, а капитальная стоимость процесса, наоборот, ниже. Условия проведения обработки щелока при температуре ниже температуры плавления неорганических веществ не позволяют достигнуть желаемой степени превращения углерода из-за низкой скорости реакций. Увеличение температуры в этом способе газификации влечет за собой образование сажи и, как результат, забивание реактора.

Опрошенные специалисты единогласно заявили, что увеличение производительности по выработке электрической энергии в два или три раза

с применением системы газификации (газификатор и парогазовая установка) по сравнению с мощностью существующего цикла регенерации энергии (старый тип СРК и паровая турбина), является реальным. Однако мнения экспертов при сравнении мощностей системы газификации и цикла регенерации энергии, в котором применяется новый тип СРК, расходятся. Двое из специалистов предполагают, что даже в этом случае ожидается приращение энергии в два раза. Другой специалист утверждает, что энергетическая производительность современных СРК достаточно высока, поэтому предполагается, что максимальное приращение составит 400 кВт·ч/т ввц, иными словами, менее чем в два раза.

При увеличении выработки электрической энергии целлюлозное производство имеет недостаток в паре, необходимом для производственных нужд. Эксперты предполагают, что количество пара, получаемое в системе газификации, должно быть достаточным для технологических нужд. В противном случае, нагрузка на котел для сжигания биомассы возрастет, но это не окажет негативного влияния, благодаря устойчивому соотношению цен на тепловую и электрическую энергию. В Финляндии стоимость электроэнергии в четыре раза выше стоимости пара.

Реализация системы газификации как альтернативного способа регенерации химикатов и энергии остается под вопросом. В соответствии с Приложением 7 (табл. П7.5) весомых причин для внедрения новой технологии не существует. Современные котлоагрегаты выполняют функции по восстановлению химикатов и получению энергии на достаточно высоком уровне. С одной стороны, система газификации имеет множество достоинств, таких как приращение выхода по электроэнергии на тонну щелока, безопасность и экологическая чистота процесса. С другой стороны, на данном этапе существуют технологические сложности, связанные с работой газовой турбины. Таким образом, в соответствии с мнениями специалистов, замена существующей системы регенерации новой является рискованной и недостаточно обоснованной.

Сложившаяся ситуация на рынке цен делает производство моторного топлива более выгодным, чем производство электроэнергии. Газификация черного щелока открывает возможности выработки «зеленого» моторного топлива, и компания Chemrec работает в этом направлении. Специалисты предполагают, что ГЧЩ в промышленном масштабе появится в будущем в качестве технологии производства биотоплива, но не как технология производства электрической энергии с применением газовой турбины.

Специалисты назвали следующие основные факторы, препятствующие развитию ГЧЩ: консерватизм целлюлозно-бумажной промышленности и недостаток денежных средств. Технические проблемы также являются сдерживающими факторами, но их решение напрямую зависит от финансовых вложений. На сегодняшний момент хороший огнеупорный материал, обеспечивающий защиту газификатора, не найден. Наиболее оптимистичные прогнозы экспертов указывают, что срок службы газификатора составит 2-3 года, в то время как наиболее реалистичные прогнозы указывают на несколько месяцев. Отсутствие демонстрации ПУВГЧЩ или системы газификации с производством моторного топлива является причиной нежелания целлюлозных предприятий вкладывать деньги в развитие этих технологий. Таким образом, в сложившихся обстоятельствах, специалисты считают, что ГЧЩ будет в промышленном масштабе не раньше, чем через десять лет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существующая система регенерации химикатов удовлетворяет все существующие на сегодняшний день потребности целлюлозного завода, поэтому нет существенных причин для ее замены. Среди неотъемлемых недостатков традиционной системы регенерации наиболее важными являются относительно низкая энергетическая эффективность, выбросы газов и вероятность взрывов.

Возможность увеличения выработки электроэнергии из черного щелока является движущей силой развития новых технологий. Газификация черного щелока при высоких давлении и температуре, разработанная компанией Chemrec, является наиболее многообещающей, и эта технология близка к реализации в промышленном масштабе. По сравнению с передовыми системами с содорегенерационными котлоагрегатами, система газификации компании Chemrec, состоящая из газовой и паровой турбины, способна вырабатывать на 400 кВт·ч больше электроэнергии на тонну целлюлозы, из которых на 80 кВт·ч/т всц будет больше свободно для продажи. Однако производительность завода при этом должна быть выше 450000 т всц/год.

Производя больше электроэнергии, целлюлозные заводы испытывают недостаток пара на заводе с высоким его потреблением. Цена 1 МВт·ч электроэнергии примерно в четыре раза выше цены тепловой энергии, таким образом, увеличение соотношения “вырабатываемая электроэнергия/вырабатываемый пар” является экономически выгодным для предприятий.

Имея возможность вырабатывать 2100 кВт·ч/т всц электроэнергии, половина которой может идти на продажу, технология газификации принесет дополнительные выгоды для целлюлозного завода и, более того, будет играть важную роль в электроэнергетическом балансе стран, в которых запасы ископаемого топлива незначительны, а целлюлозная промышленность хорошо развита (например, Финляндия).

Кроме преимущества, связанного с увеличением производства электроэнергии, технология газификации черного щелока является также более безопасной и экологически чистой. В дополнение, преимуществом данной технологии является естественное разделение потоков натрия и серы, при этом появляется возможность применять полисульфидную варку для увеличения выхода целлюлозы. В настоящее время, когда целлюлозные заводы пытаются найти возможности сокращения затрат на производство единицы продукции, а экологические регламенты становятся все жестче, – эти преимущества являются более весомыми, чем капитальные затраты, связанные с внедрением новой технологии, которые превышают стоимость существующей системы регенерации в два раза.

В течение последующих десяти лет будут созданы благоприятные условия для развития технологии газификации черного щелока, так как в настоящее время количество целлюлозных заводов, имеющих производительность более 450000 т вц/год, составляет 12 %, и их количество будет постоянно возрастать. Более того, неизбежно возникнет необходимость замены действующих котлоагрегатов, так как срок службы большинства из них подходит к концу.

При использовании технологии газификации возникает ряд проблем: во-первых, отсутствие доступных и надежных огнеупорных покрытий для защиты газификатора от агрессивных условий, во-вторых, сложность достижения достаточной чистоты синтез-газа, требуемой для нормальной работы газовой турбины. Эти проблемы требуют дальнейших исследований и проведения новых испытаний.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. О повышении эффективности работы ЦБК за счет снижения затрат на производство сырья, <http://ecopages.ru/bulleten/view.html&page=1&id=81>.
2. Бельский А.П., Лакомкин В.Ю., Громова Е.Н. Энергосбережение на предприятиях ЦБП, http://www.krona.edu.ru/calendar/otchet/2008/02-04_06_08/tesis.pdf.
3. Новикова А.И. Модернизированная сульфатная варка целлюлозы: учебное пособие/СПбГТУРП.– СПб., 2006.– 161 с.
4. Непенин Ю.Н. Производство сульфатной целлюлозы.– 2-е изд.– М.: Лесная промышленность, 1990.– 601 с.
5. Henricson, K., An introduction to chemical pulping technology, Lecture notes, 2004.
6. Washington state air toxic sources and emission estimation methods, <http://www.ecy.wa.gov/programs/air/pdfs/pulpmil3.pdf>, [accessed 15.03.2009].
7. Holmlund, K., Parviainen, K. Evaporation of black liquor, Chemical pulping, Papermaking Science and Technology, Book 6B, Gullichsen, J., Fogelholm, C. (Ed.), Fapet Oy, Helsinki, 1999.– P. 37-65.
8. Adams, T., Pulp and paper manufacture, Alkaline pulping, 3rd edition, Grace, T. & Malcolm, B., (Ed.)// TAPPI, 1989.– 637 p.
9. Knowpulp database.
10. Knowpap database.
11. Fakhrai, R., Modelling of carry-over in recovery furnace, Licentiate thesis, Royal Institute of Technology, Department of Metallurgy, 1999.
12. Богомолов Б.Д. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков.– М.: Лесная промышленность, 1989.– 340 с.
13. Marklund, M., Recovery boiler: how does it work, http://www.etcpitea.se/blg/document/PBLG_or_RB.pdf, [accessed 29.03.2009].

14. Adams, T., Kraft recovery boilers, Adamson, T. (Ed.), Tappi, Atlanta, 1997, 381 p.
15. Иванов Ю.С. Современные способы варки сульфатной целлюлозы: учебно-методическое пособие/СПбГТУРП.– СПб., 2005.– 61 с.
16. Costa, A., Mathematical description of the kraft recovery boiler furnace, Computers & Chemical Engineering, 28(2004)5.- P. 633-641.
17. Macek, A., Research on combustion of black-liquor drops, Progress in Energy and Combustion Science, 25(1999)3.- P. 275-304.
18. Blasiak, W., Modeling of kraft recovery boilers, Energy Conversion and Management, 38(1997)10.- P. 995-1005.
19. Kohan, A., Boiler Operator's Guide, 4th edition, <http://books.google.ru/books?id=tAQ-Gc2xvUC&pg=PA150&dq=flue+gases+from+black+liquor+boiler#PPP1,M1>, [accessed 12.04.2009].
20. Tran, H., Overview of factors affecting fouling in recovery boilers, Colloquium on Black Liquor combustion and gasification, Park City, Utah, May 13-16, 2003.
21. Vakkilainen, E., Kraft recovery boilers, Principles and practice, 2003.
22. Vakkilainen, E., Evolution of recovery boiler design, Jaakko Pöyry Oy, 2003.
23. Tran, H. & Vakkilainen, E., Advances in the kraft chemicals recovery process, <http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/430/2TranOral.pdf>, [accessed 13.04.2009].
24. Vakkilainen, E., Development of recovery boiler technology, Jaakko Pöyry Oy, Vantaa, Finland, 2003.
25. Larson, E. D., Mcdonald, G., A cost-benefit assessment of BLGCC technology, Tappi journal, 83(2000)6.- P. 1-16.
26. Consonni, S., Larson, E., Black liquor gasification combined cycles: mill integration issues, performance and emissions estimates, Colloquium on black liquor combustion and gasification, Salt Lake City, May 13-16, 2003.

27. Stigsson, L., & Berglin, N., Black liquor gasification—towards improved pulp and energy yields, 6th International Conference on New Available Technologies at SPCI'99, Stockholm, Sweden, June 1-4, 1999.
28. Whitty, K., Black liquor Gasification: development and commercialization upgrade, Institute for combustion and energy studies (ICES), The University of Utah, ACERC annual conference, Provo, Utah, February 17-18, 2005.
29. Ekbohm, T., Technical and commercial feasibility study of black liquor gasification with methanol/ DME production as motor fuels for automotive uses BLGMF, Stockholm, Sweden, 2003.- 126 p.
30. Vakkilainen, E., Advanced efficiency options—increasing electricity generating potential from pulp mills, Jaakko Pöyry Oy, Vantaa, Finland, 2003.
31. Larson, E., Consonni, S., and Katofsky, R., A Cost-benefit assessment of biomass gasification power generation in the pulp and paper industry, Final report, Princeton University, 8 October, 2003.
32. Wisconsin biorefining development initiative, <http://www.wisbiorefine.org/proc/blackliquorgas.pdf>, [accessed 15.04.2009].
33. Whitty, K., The changing scope of black liquor gasification. University of Utah, Salt Lake City, 2009.
34. TRI biomass gasification technology-how it works, <http://www.tri-inc.net/pdfs/TRI%20How%20It%20Works%20Overview.pdf>, [accessed 16.04.2009].
35. Chemrec, <http://www.chemrec.se/>, [accessed 25.04.2009].
36. Kenaf Black Liquor Gasification Study, EPRI, Palo Alto, CA and Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, AL: 2006. 1014515.
37. DeCarrera, R., Engineering study for a full scale demonstration of steam reforming black liquor gasification at Georgia-Pacific's mill in Big Island, Virginia, final report, Georgia-Pasific, Department of Energy, 2002, 24 p.
38. Wisconsin biorefining development initiative, <http://www.wisbiorefine.org/prod/fuelgas.pdf>, [accessed 15.04.2009].

39. Richards, T., Theliander, H., & Wintoko, J., The kinetics of the gasification of black liquor, Final report, USA, 2005.- 33 p.
40. Wessel, R., Salcudean, M., & Yuan, J., Computational modeling—a powerful tool for optimizing black liquor combustion and gasification processes, Colloquium on black liquor, Park City, Utah, May 13-16, 2003.
41. Lindblom, M., & Chemrec AB., An overview of Chemrec process concepts, Presentation at the colloquium on black liquor combustion and gasification, Park City, Utah, May 13-16, 2003.
42. Lindblom, M., & Landälv, I., Chemrec's atmospheric & pressurized BLG (black liquor gasification) technology—status and future plants, Stockholm, Sweden, 2005.
43. Berglin, N., & Berntsson, T., CHP in the pulp industry using black liquor gasification: thermodynamic analysis, PPI, Applied Thermal Engineering 18(1998), - P. 947-961.
44. Dickinson, J.A., Verrill, C.L., & Kitto, J.B., Development and Evaluation of a Low-Temperature Gasification Process for Chemical Recovery from Kraft Black Liquor, Tappi International Chemical Recovery Conference, Tampa, Florida, U.S.A., June 1-4, 1998.
45. Lindström, E., Integration black liquor gasification with pulping—process simulation, economics and potential benefits, Dissertation, Raleigh, USA, North California, 2007. - 137 p.
46. Nasholm, A., and Westermark, M., Energy studies of different cogeneration systems for black liquor gasification, TAPPI, 38(1997)15-17.- P. 1655-1663.
47. Larson, E., A Cost-Benefit Assessment of Gasification-Based Biorefining in the Kraft Pulp and Paper Industry, Final report, Princeton University, 21 December 2006.
48. Kreutz, T., Consonni, S., Larson, E., Performance and preliminary economics of black liquor gasification combined cycles for a range of Kraft pulp mill sizes. Tappi International Chemical Recovery Conference, Tampa, Florida, U.S.A., June 1-4, 1998.

49. «Электростанции и все о них», <http://pstation.ru/price.php>.
50. Larson, E., Consonni, S., Performance of black liquor gasifier/gas turbine combined cycle cogeneration in the Kraft pulp and paper industry, USA, 1997, p. 1495-1512.
51. «Тарифы на теплоэнергию на 2006 год», http://tarif-penza.ru/tariffs/heat/heat_2006, [accessed 15.06.2009].
52. Energy year 2008, Finnish Energy Industries, Press conference, Helsinki, January 22, 2009, <http://www.energia.fi/fi>, [accessed 20.06.2009].
53. Merle-Béral, E., Russia renewable energy, Markets and Policies: Key trends, Paris, June 29, 2007.
54. Kirsanov, V. A., Cellulosa. Bumaga. Karton. Magazine #9-10/2003, http://www.cbk.ru/eng/cbk_mag.php?nom=30, [accessed 20.06.2009].
55. Ebeling, K., Integrated energy and fibre production by a sulphur-free and carbon dioxide neutral process, EFPRO, Budapest, 16-17 October, 2003.
56. Finnish forest industries, <http://www.corporateregister.com/a10723/ffif06-env-fin.pdf>, [accessed 1.07.2009].
57. «Обзор российского рынка целлюлозы», <http://www.marketcenter.ru/content/doc-2-8441.html>.
58. Ветров С.В. Проблемы внедрения инноваций в России, <http://conf.bstu.ru/conf/docs/0033/0756.doc>
59. Keiser, J. R., Corrosion issues in black liquor gasifier, Oak Ridge National Laboratory, Colloquium on Black liquor Combustion and Gasification, Salt Lake City, May 13-16, 2003.
60. Keiser, J. R., Improved materials for high-temperature black liquor gasification, Final technical report, USA, June 2006.- 39 p.
61. The free library, <http://www.thefreelibrary.com/Changing+the+balance+of+power:+black+liquor+and+biomass+gasification%2F...-a0108598285>, [accessed, 5.07.2009].
62. Hemrick, J. G., Refractory testing and evaluation at Oak Ridge national laboratory for black liquor gasifier application, Oak Ridge National

Laboratory, Oak Ridge, TN, Refractories Applications and News, 9(2004)6.-
20 p.

63. Jameel H., Pulping options with black liquor gasification, NC State University, 2009.
64. Arosenius, A., Mass and energy balances for black liquor gasification with borate autocausticization, Master Thesis, Lulea University of Technology, Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering and Geosciences, Sweden, Lulea, 2007.- 49 p.
65. Whitty, K., State of the art in black liquor gasification technology, IEA Annex XV Meeting, Piteå, Sweden, August 20-21, 2000.
66. Key to the Finnish forest industry,
<http://www.forestindustries.fi/infokortit/key/documents/key2006.pdf>, [accessed 20.06.2009].
67. Akim, L., Russia, Advisory Committee on Paper and Wood Products,
<http://www.google.fi/search?q=output+of+pulp%2C+paper+and+paperboard+in+the+russian+federation&ie=utf-8&oe=utf-8&aq=t&rls=org.mozilla>,
[accessed 20.06.2009].

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

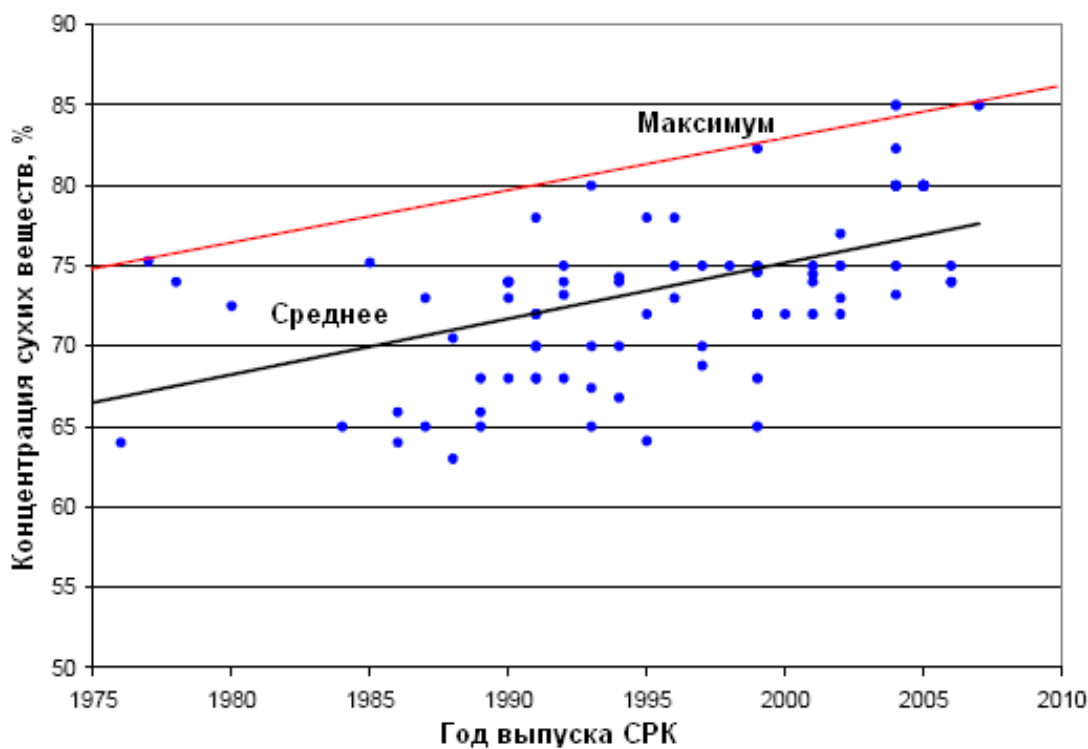


Рис. П1.1. Изменение концентрации сухих веществ черного щелока в зависимости от года выпуска СРК [21]

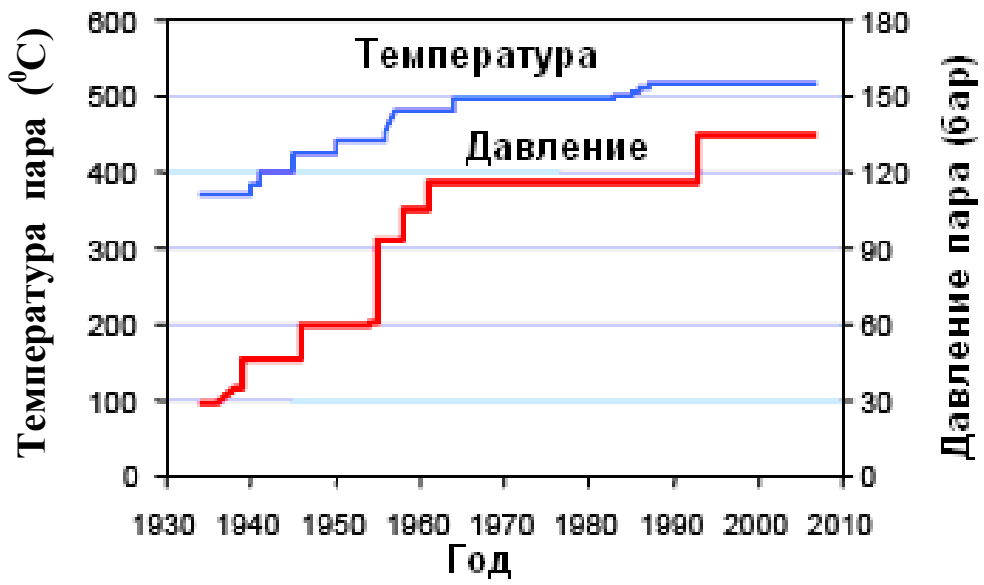


Рис. П1.2. Изменение параметров пара в зависимости от года выпуска СРК [23]

Приложение 2

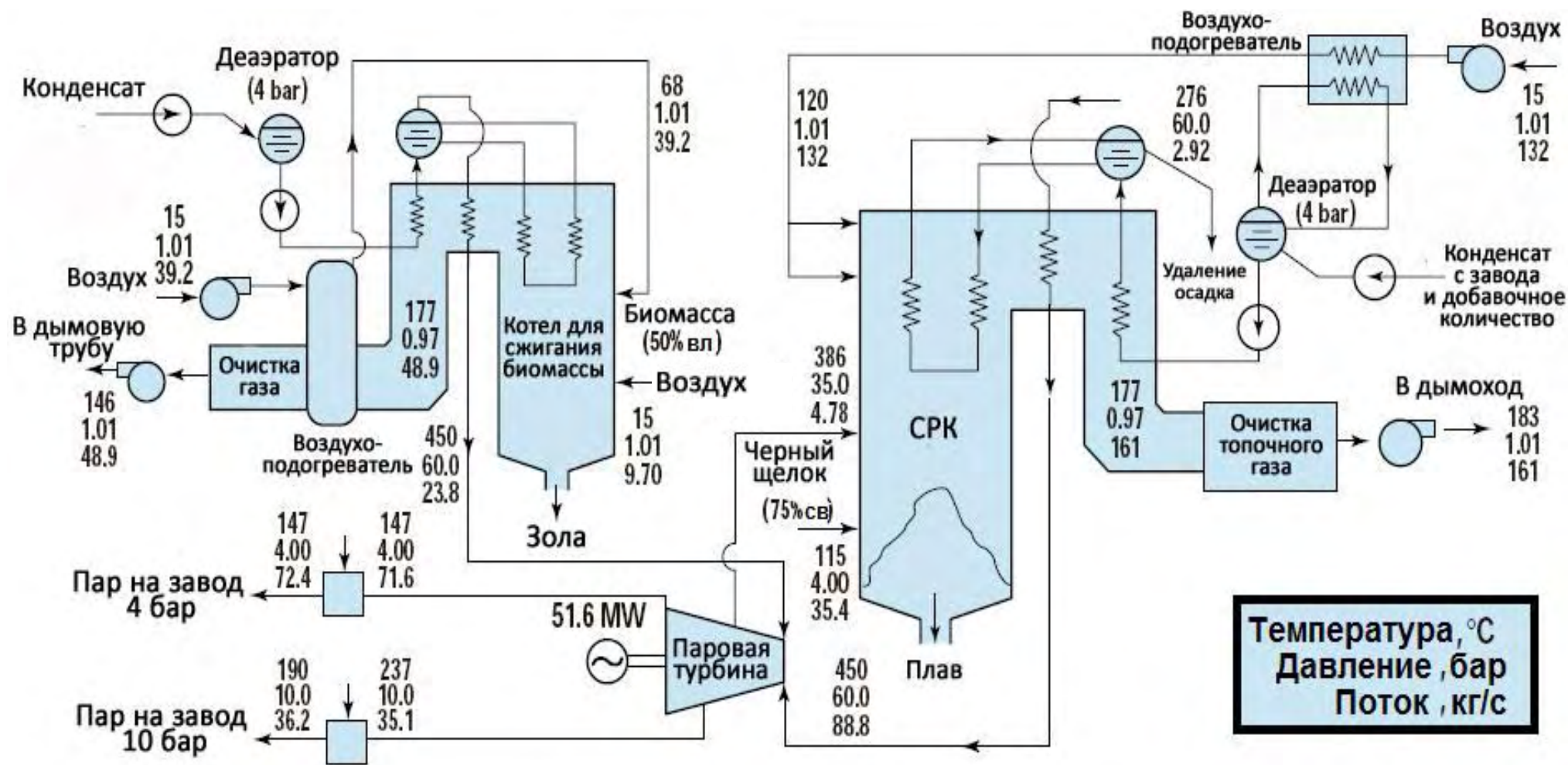


Рис. П2.1. Тепловой и материальный балансы системы регенерации химикатов с использованием СРК. Производительность 1327 т асц/сут [25]

Таблица П2.1. Расчет выработки электрической энергии системой, изображенной на рис. П2.1

Котел	Поток, кг/с	Общий поток, кг/с	Общая мощность*	Мощность от каждого источника (4×2/3)
СРК (Т= 450 °С, Р=60 бар, сухих веществ – 75 %)	88,8	112,6	51,6 МВт или 839,9 кВт·ч/т ввц	40,7 МВт или 662,4 кВт·ч/т ввц
Котлоагрегат, утилизирующий кору	23,8			10,9 МВт или 177,5 кВт·ч/т ввц

*Общая электрическая мощность = 51,6 МВт = 51,6 МДж/с = 4458240 МДж/сут;

$$4458240/1327 = 3359,6 \text{ МДж/т асц};$$

$$3359,6 \text{ МДж/т асц} \times 0,9 = 3023,7 \text{ МДж/т ввц};$$

$$3023,7 \text{ МДж/т ввц} = 839,9 \text{ кВт·ч/т ввц}.$$

Таблица П2.2. Расчет выработки электрической энергии системой, изображенной на рис. П2.2

Котел	Поток, кг/с	Общий поток, кг/с	Общая мощность*	Мощность от каждого источника (4×2/3)
СРК (Т= 480 °С, Р=87,2 бар, содержание сухих веществ – 80 %)	103,3	125,6	72 МВт или 1093,7 кВт·ч/т ввц	59,2 МВт или 899,5 кВт·ч/т ввц
Котлоагрегат, утилизирующий кору	22,3			12,8 МВт или 194,2 кВт·ч/т ввц

*Общая электрическая мощность = 72 МВт = 72 МДж/с = 6220800 МДж/сут;

$$\frac{6220800}{1580} = 3937,2 \text{ МДж/т асц или } 1093,7 \text{ кВт·ч/т ввц}.$$

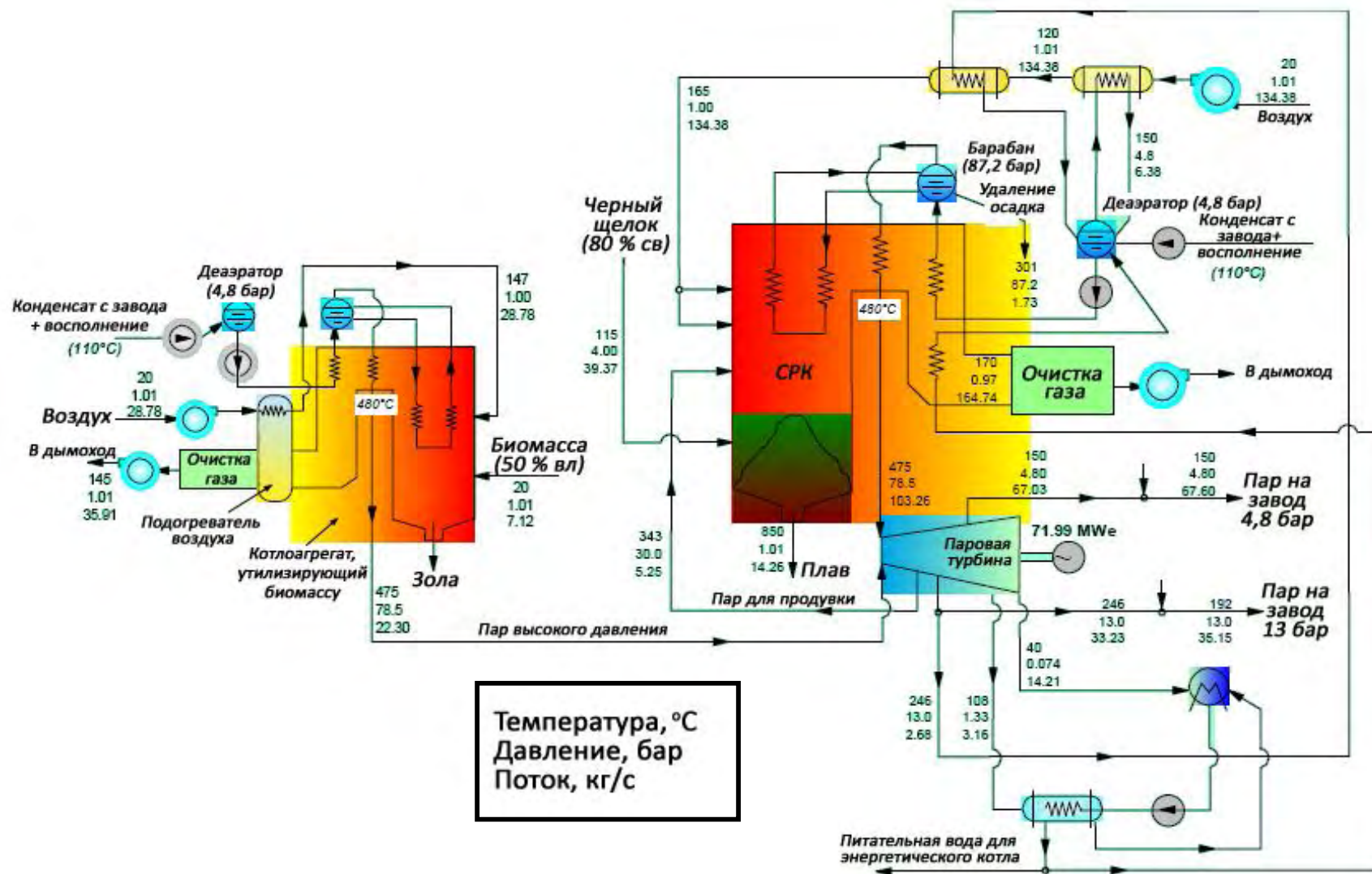


Рис. П2.2. Тепловой и материальный балансы системы регенерации химикатов с использованием СРК и введением биомассы. Производительность 1580 т асц/сут [26]

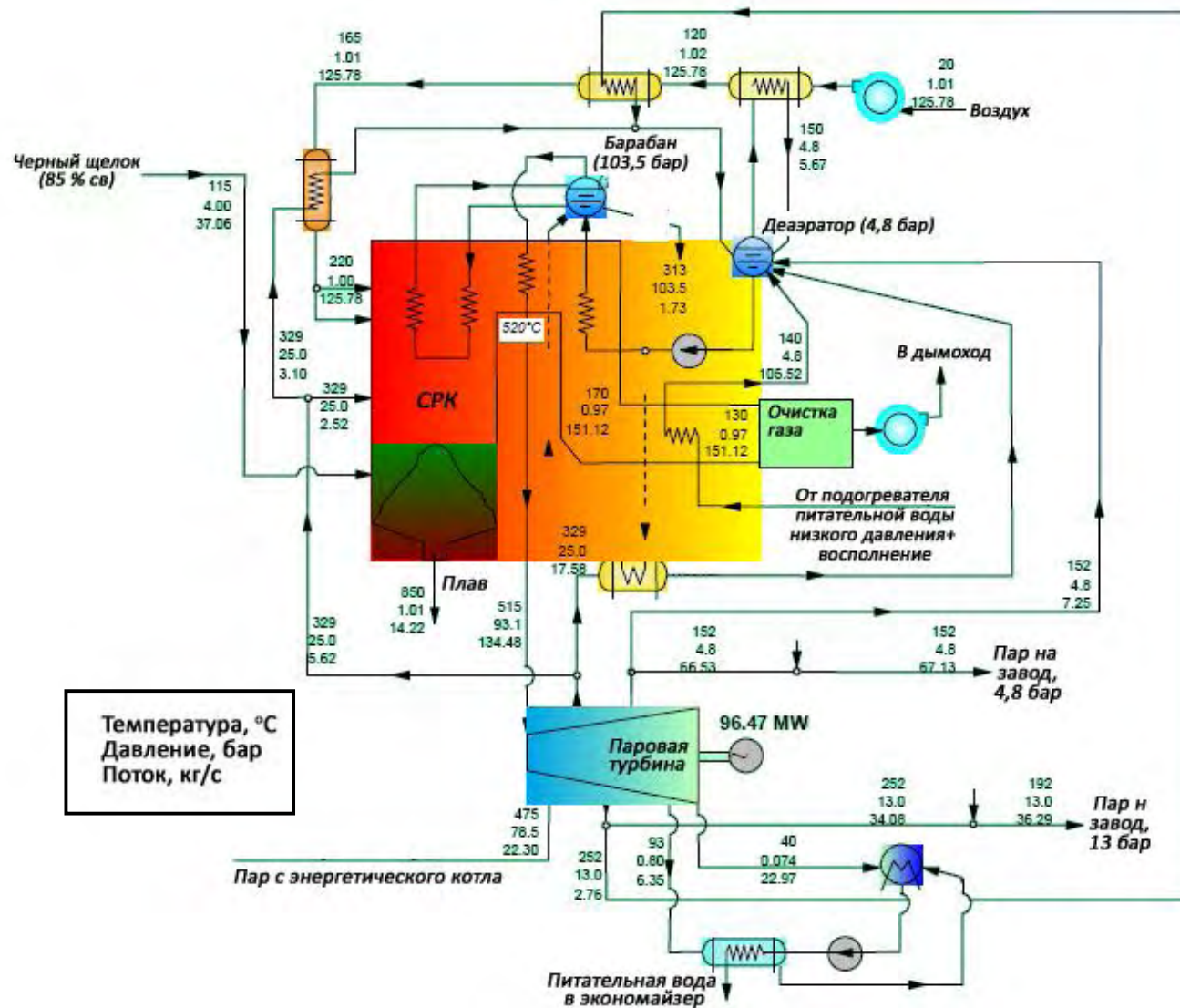


Рис. П2.3. Тепловой и материальный балансы системы регенерации химикатов с использованием СРК
 Производительность 1580 т асц/сут [26]

Таблица П2.3. Расчет выработки электрической энергии системой, изображенной на рис. П2.3

Котел	Поток, кг/с	Общий поток, кг/с	Общая мощность*	Мощность от каждого источника (4×2/3)
СРК (Т= 520 °С, Р=103,5 бар, содержание сухих веществ – 85 %)	134,5	156,8	96,5 МВт или 1465,8 кВт·ч/т ввц	82,8 МВт или 1257,3 кВт·ч/т ввц
Котлоагрегат, утилизирующий кору	22,3			13,7 МВт или 208,5 кВт·ч/т ввц

*Общая электрическая мощность = 96,5 МВт = 96,5 МДж/с = 8337600 МДж/сут;

$$\frac{8337600}{1580} = 5277 \text{ МДж/т асц или } 1465,8 \text{ кВт·ч/т ввц.}$$

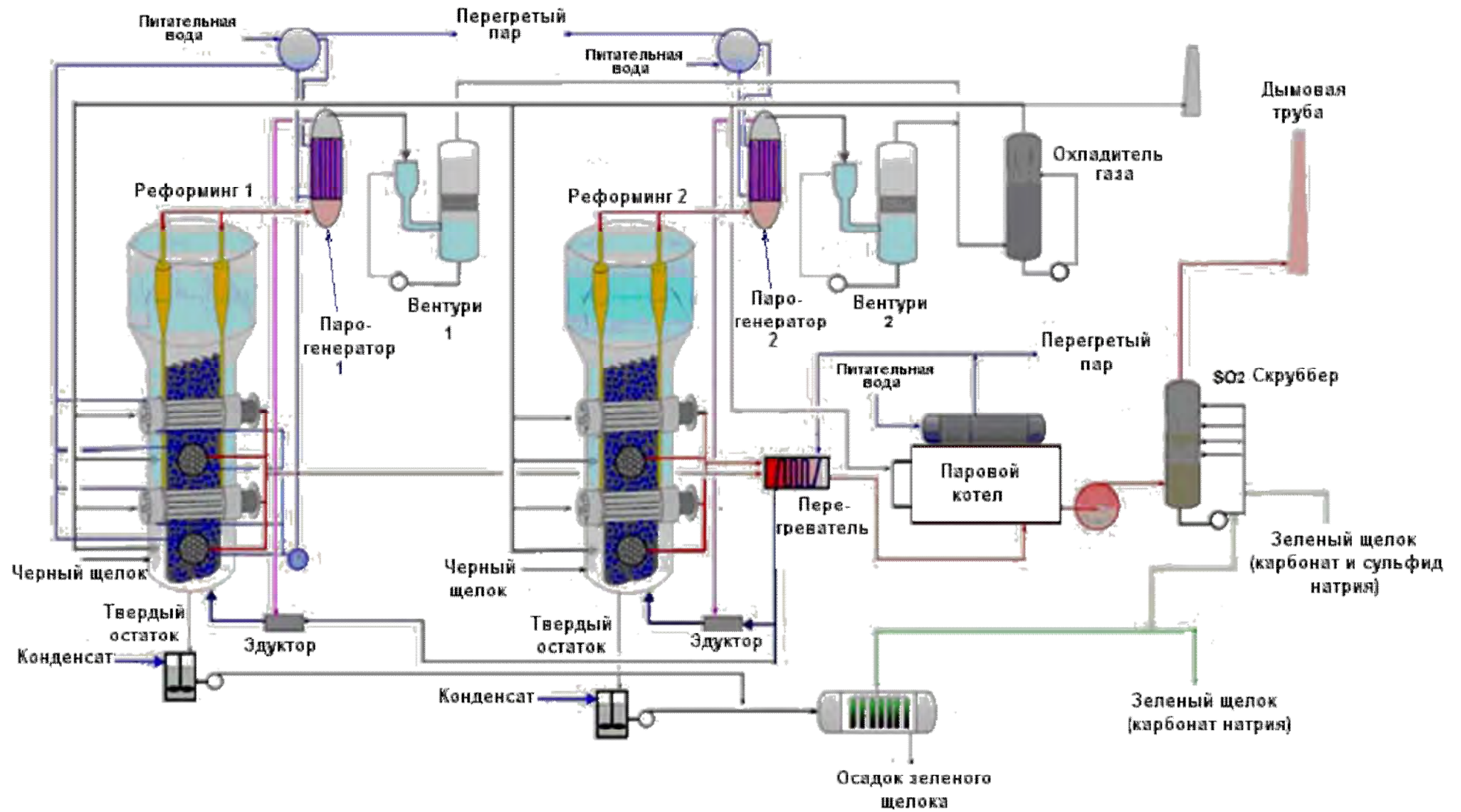


Рис. ПЗ.1. Схема пилотной установки низкотемпературной газификации (Вирджиния, США) [36]

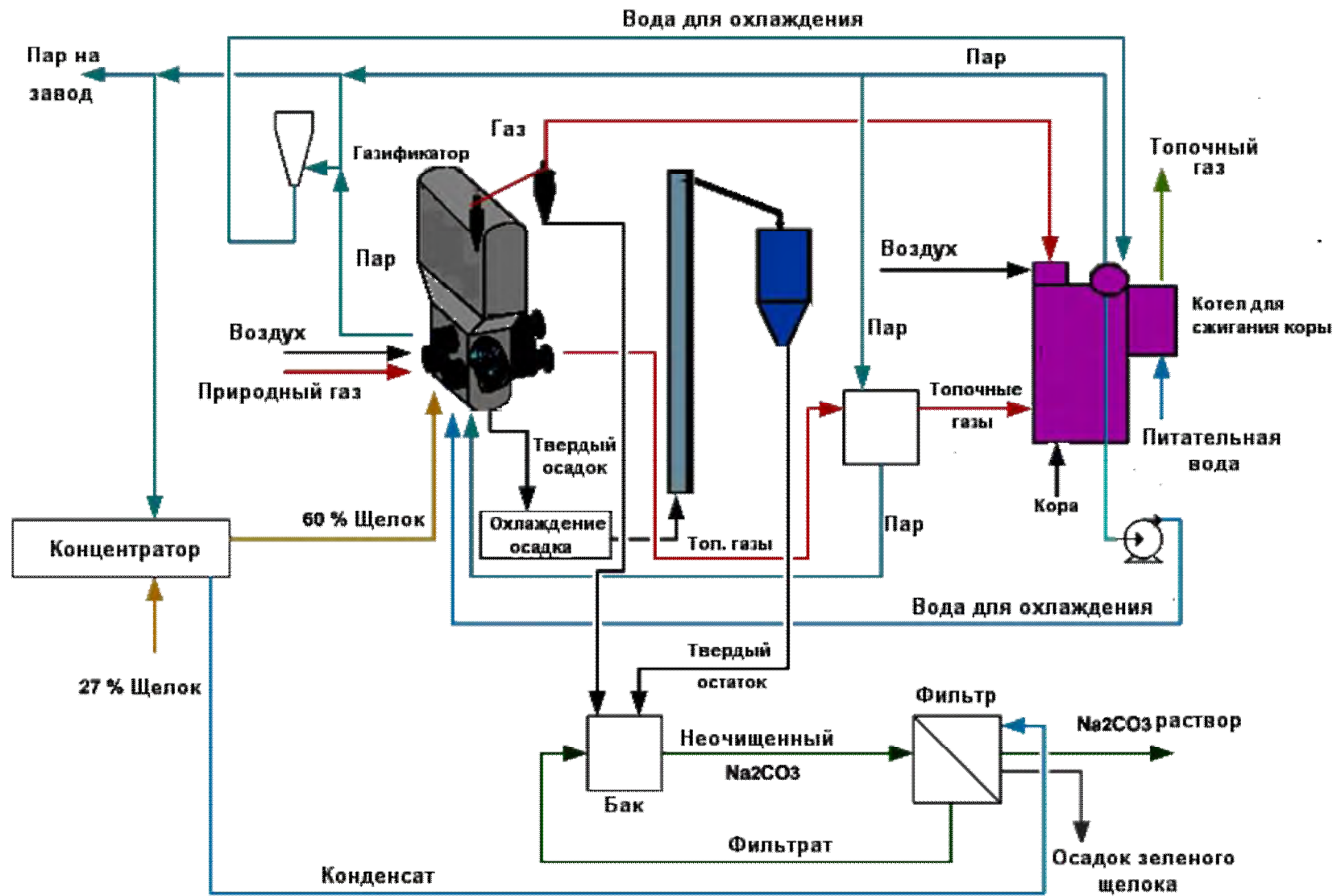


Рис. ПЗ.2. Схема пилотной установки низкотемпературной газификации (Трентон, Канада) [36]

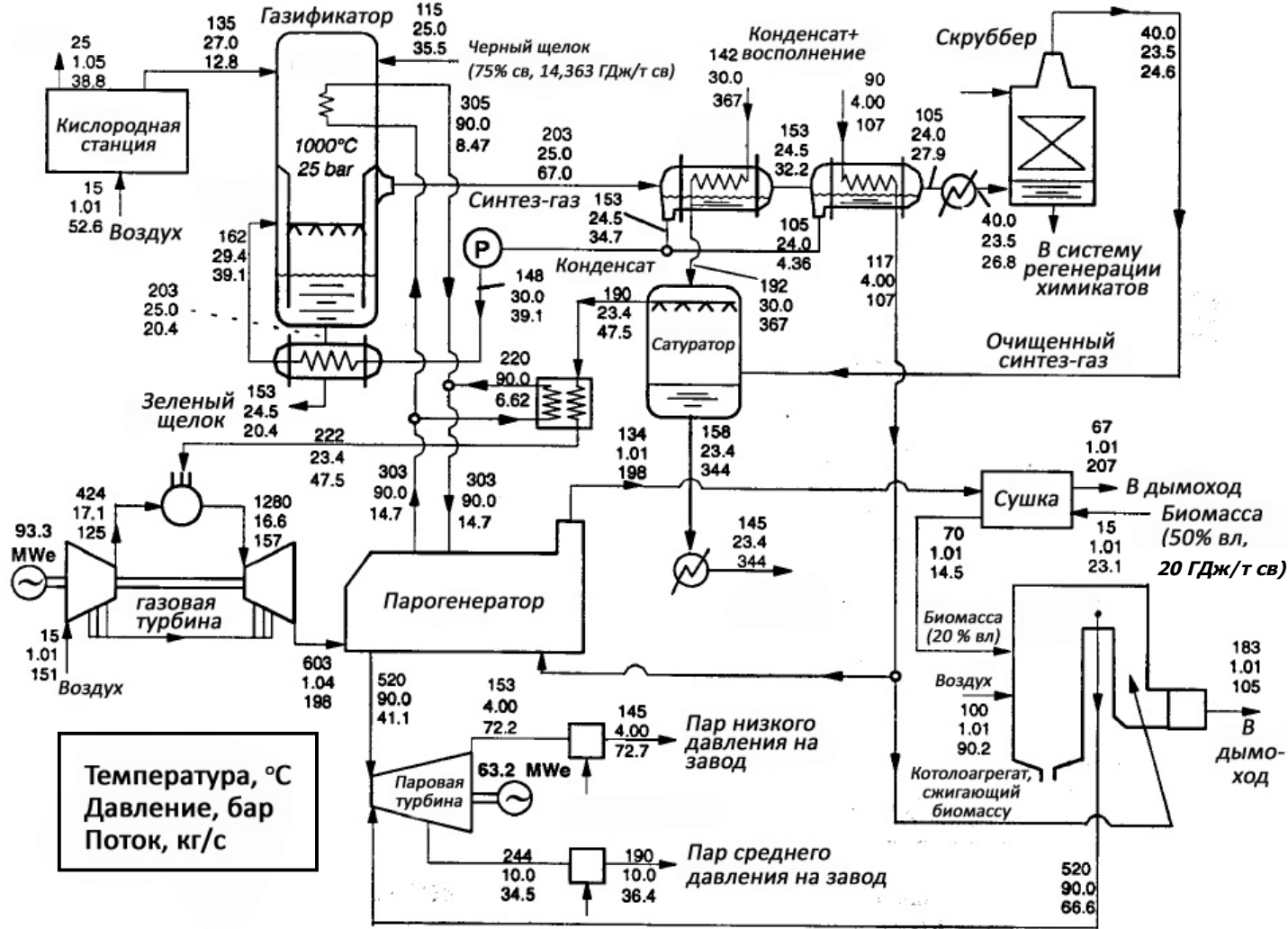


Рис. П4.1. Тепловой и материальный балансы системы газификации при высоких температуре и давлении. Производительность 1322 т вцц/сут [48]

1) Вычисление электроэнергии (E), вырабатываемой газификатором с парогазовой установкой (рис. П4.1), при различных КПД парогазовой установки и теплотворной способности газа, равной 70 % от теплотворной способности черного щелока.

•КПД_{ПУ} = 0,42

$$E_1 = 14,4 \text{ ГДж/т с.в.} \times 0,7 \times 0,42 = 4,2 \text{ ГДж/т с.в.} = 1166,7 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т с.в.};$$

•КПД_{ПУ} = 0,47

$$E_2 = 14,4 \text{ ГДж/т с.в.} \times 0,7 \times 0,47 = 4,7 \text{ ГДж/т с.в.} = 1305,6 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т с.в.}$$

Таблица П4.1. Расчет электрической энергии, вырабатываемой системой, представленной на рис. П4.1

Котел	Поток, кг/с	Общий поток, кг/с	Общая мощность	Мощность каждого источника (4×2/3)
Газовая турбина				
Газификатор			93,3 МВт или 1693,8 кВт·ч/т ВСЦ*	
Паровая турбина				
Газификатор (T=1000 °C, P=25 бар, содержание сухих веществ 75 %)	41,1	107,7	63,2 МВт или 1147,4 кВт·ч/т ВСЦ **	24,3 МВт или 437,9 кВт·ч/т ВСЦ
Котлоагрегат, утилизирующий кору	66,6			38,9 МВт или 709,5 кВт·ч/т ВСЦ

*Общая электрическая мощность, вырабатываемая газовой турбиной:

$$93,3 \text{ МВт} = 93,3 \text{ МДж/с} = 8061120 \text{ МДж/сут};$$

$$\frac{8061120}{1322} = 6097,7 \text{ МДж/т ввц} = 1693,8 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т ввц}.$$

****Общая электрическая мощность, вырабатываемая паровой турбиной:**

$$63,2 \text{ МВт} = 63,2 \text{ МДж/с} = 5460480 \text{ МДж/сут};$$

$$\frac{5460480}{1322} = 4130,5 \text{ МДж/т ввц} = 1147,4 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т ввц}.$$

Общая электрическая мощность, вырабатываемая газификатором в системе (кВт·ч/т ввц):

$$1693,8 + 437,9 = 2131,7 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т ввц}.$$

Общая электрическая мощность, вырабатываемая газификатором в системе (МВт):

$$93,3 + 24,3 = 117,6 \text{ МВт}.$$

- 2) Вычисление количества пара (низкого и среднего давления), уходящего с паровой турбины на завод при газификации с парогазовой установкой (рис. П4.2), без учета пара с котлоагрегата для сжигания биомассы.

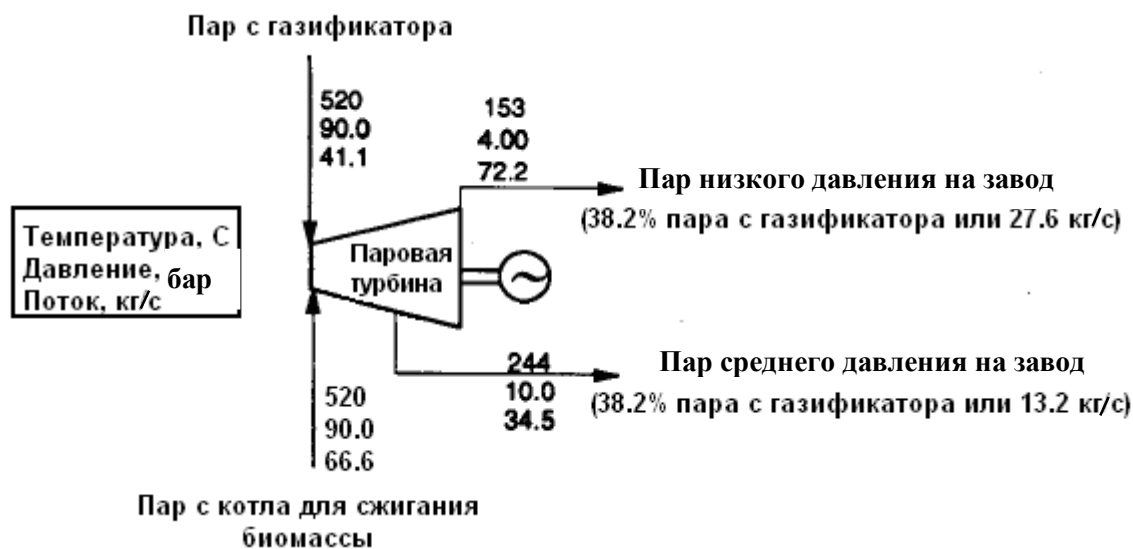


Рис. П4.2. Схема распределения пара по заводу

- Пар среднего давления (ПСД):

$$\text{ПСД} = 13,2 \text{ кг/с} \times 3600 \times 24 = 1140480 \text{ кг/сут};$$

$$\text{ПСД} = \frac{1140480}{1322} = 862,7 \text{ кг/т всц} ;$$

ПСД = 862,7 кг/т всц × 3410 кДж/кг = 2,9 ГДж/т всц, где 3410 кДж/кг – энтальпия пара при температуре 520 °С и давлении 90 бар.

- Пар низкого давления (ПНД):

$$\text{ПНД} = 27,6 \text{ кг/с} \times 3600 \times 24 = 2384640 \text{ кг/сут};$$

$$\text{ПНД} = \frac{2384640}{1322} = 1803,8 \text{ кг/т всц} ;$$

ПНД = 1803,8 кг/т всц × 3410 кДж/кг = 6,2 ГДж/т всц, где 3410 кДж/кг – энтальпия пара при температуре 520 °С и давлении 90 бар.

Общее количество пара, уходящего с газификатора на завод (в энергетическом эквиваленте) – 9,1 ГДж/т всц.



Рис. П5.1. Производство целлюлозы в Финляндии по видам, 2004 г. [66]

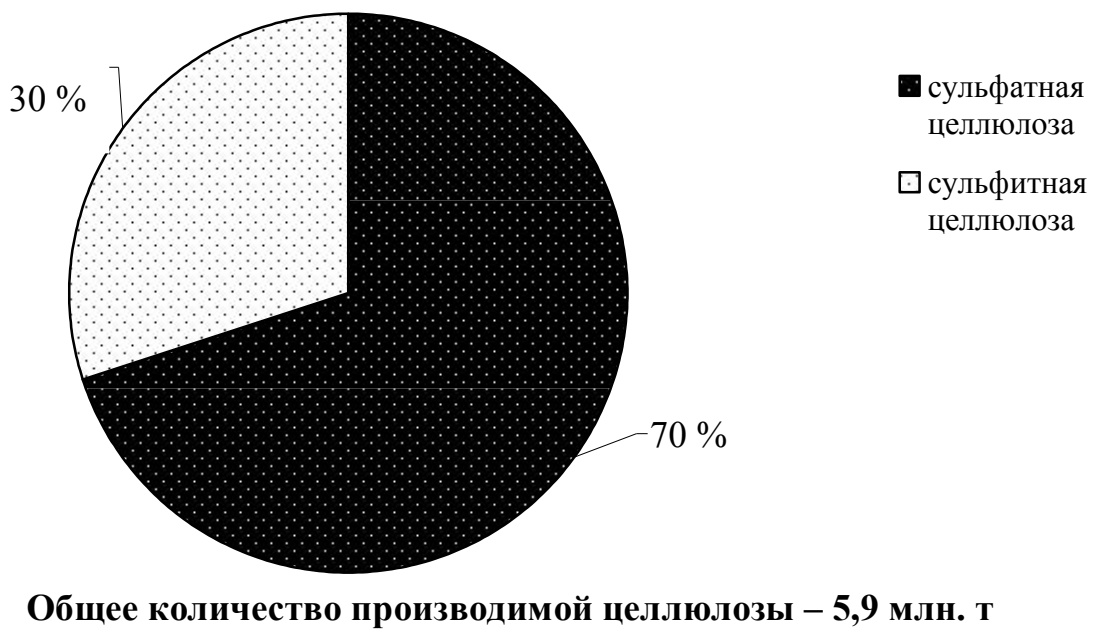


Рис. П5.2. Производство целлюлозы в России, 2008 г. [54, 67]

Целлюлозно-бумажные заводы Финляндии, 2003 г. [55]

Целлюлозно-бумажный завод	Производство целлюлозы, тыс. т/год	Производство бумаги/картона, тыс. т/год
Loparex Oy		50
Tervakoski Oy		102
Georgia-Pacific Nordic Oy	39	83
Kauttua		79
Joutseno ВСТМР	258	
Kangas		263
Kaskinen ВСТМР	239	
Kemiart Liners		325
Kirkniemi	226	659
Lielähti	99	
Kyro	87	208
Simpele	79	190
Tako Board		237
Äänekoski Board		177
Nekoski Paper		172
Mäntä	51	128
Joutseno	571	
Kaskinen	413	
Kemi	533	
Rauma 1	532	
Äänekoski	471	
Myllykoski Paper Oy	240	502
Pankakoski	29	69
Savon Sellu	224	254
Karhula Board		67

Целлюлозно- бумажный завод	Производство целлюлозы, тыс. т/год	Производство бумаги/картона, тыс. т/год
Anjalankoski	442	661
Corenso United Oy Ltd	97	105
Enocell Oy	655	
Heinola Fluting	272	275
Imatra	1 092	1 146
Kemijärvi	227	
Keräyskuitu Oy	22	
Kotka	260	300
Oulu	323	957
Summa	370	400
Varkaus	545	674
Veitsiluoto	481	879
Stromsdal	26	58
Sunila	362	
Jämsänkoski	499	764
Kaipola	440	642
Kajaani	455	588
Kaukas	613	499
Kymi	500	803
Pietarsaari	747	189
Rauma2	551	1 105
Tervasaari	234	427
Voikkaa	58	147

Таблица П7.1. Сравнение газификации при низкой и высокой температуре

<i>Если сравнивать газификацию черного щелока при низкой и высокой температуре, какой способ газификации является лучшим и почему?</i>	
Специалисты	Ответы
Эса Ваккилайнен	<p>Две проблемы связаны с выполнением процесса газификации при низкой температуре. Для достижения достаточно быстрой степени превращения углерода необходимы высокая скорость реакции и, соответственно, повышение температуры. Поднятие температуры выше температуры плавления неорганических веществ, содержащихся в черном щелоке, ведет к образованию сажи и проблемам с выполнением процесса.</p> <p>Для меня ГЧЩ при высокой температуре является единственным возможным вариантом или единственной возможной технологией, но, конечно, это только мое мнение.</p>
Эса Хассинен	<p>В системе газификации щелока при низкой температуре восстановление химикатов происходит в виде сухого остатка, что может быть проблематично. Если будет доказано, что такой способ регенерации химикатов работает, то этот вид ГЧЩ станет очень интересным, так как ожидается значительное увеличение производства электроэнергии при невысоких капитальных затратах.</p> <p>Технология Chemrec является подобной традиционной системе регенерации химикатов и, следовательно, должна работать. Однако мы не знаем точно, будут ли возникать какие-либо проблемы с работой газификатора, или способна ли внутренняя поверхность реактора выдерживать агрессивные условия процесса. Отсутствие надежной защиты газификатора на данный момент является решающим фактором, сдерживающим реализацию данного направления в технологии ГЧЩ.</p>
М. К. Патэрсон	<p>Высокотемпературная газификация является наилучшей технологией, потому что низкотемпературная газификация на сегодняшний день имеет малообещающие результаты (технические проблемы).</p>
Н. Де Мартини	<p>Что касается ваших вопросов по данной технологии, низкотемпературная газификация имеет большие проблемы сажеобразования.</p>
А.К. Хэнриксон	<p>Высокотемпературная система является наиболее выполнимой и наиболее эффективной, но при условии решения проблем, связанных с облицовкой реактора.</p>

<i>Является ли компания Chemrec лидером в развитии технологии газификации черного щелока?</i>	
Специалисты	Ответы
Эса Ваккилайнен	Да, на сегодняшний день, Chemrec является лидером в газификации черного щелока. Chemrec наиболее близка к созданию надежной технологии.
Эса Хассинен	Сложно сказать.
М. К. Патэрсон	Да.
А.К. Хэнриксон	Chemrec и шведская целлюлозно-бумажная промышленность несколько десятилетий занимается развитием газификации черного щелока. Шведская промышленность не теряет надежды на успех. Финская промышленность также принимала участие в развитие этой технологии (в конце 1980-х и в начале 1990-х гг.), но потеряла интерес после нескольких лет лабораторных исследований.

Таблица П7.2. Производство энергии и пара в системе газификации

<i>Во сколько раз количество электроэнергии вырабатываемой, системой газификации Chemrec, увеличивается по сравнению с традиционной системой регенерации?</i>	
Специалисты	Ответы
Эса Ваккилайнен	Истина в том, что с газификатором может быть получено более чем 2000 кВт·ч/т всц, но, к примеру, выход по электроэнергии завода Kumi составляет 1700 кВт·ч/т всц. Сейчас Chemrec ориентирует свою технологию на производство биотоплива, это направление наиболее выгодное.
Эса Хассинен	В два раза больше, чем при использовании типичного СРК. Если сравнивать с современным СРК, то несколько меньше чем в два раза, но необходимо учитывать, что современный котлоагрегат требует дополнительных финансовых затрат.
М. К. Патэрсон	Увеличение электроэнергии будет на 50 %, сравнивая с современным СРК, и на 80 % по сравнению с типичным котлоагрегатом.

<i>Во сколько раз количество пара, производимого технологией Chemrec уменьшается по сравнению с традиционной системой регенерации и достаточно ли этого количества для технологических нужд?</i>	
Специалисты	Ответы
Эса Ваккилайнен	Производство пара в системе газификации является достаточным для удовлетворения всех нужд процесса, нет проблем с этим. Изменения в количестве получаемого пара незначительны. Но в случае интегрированного завода, как с применением СРК, так и с применением газификатора, потребуется дополнительное количества тепла. В последнем случае количество сжигаемой биомассы (коры) потребуется больше, но с учетом цены на пар (10-12 евро) и на электроэнергию (40-45 евро), увеличение выхода по электроэнергии является выгодным направлением.
Эса Хассинен	Возможно, что целлюлозный завод будет испытывать недостаток в паре, но это не является проблемой, так как для этих целей на заводе существует котел для сжигания биомассы, правда, может понадобится увеличить пропускную способность последнего. В любом случае повышение производительности по электроэнергии является выгодным направлением.
М. К. Патэрсон	Для целлюлозного завода количество пара, вырабатываемого системой газификации и котлом для сжигания биомассы, достаточно для удовлетворения требований завода.

Таблица П7.3. Технические проблемы газификатора

<i>Какой срок службы газификатора?</i>	
Специалисты	Ответы
Эса Ваккилайнен	Я верю, что газификатор может работать в течение одного года. Затем, во время планового останова предприятия, облицовочный материал должен быть проверен, и по необходимости должны быть выполнены какие-либо ремонтные работы. Возможно, после 2,5-3 лет газификатор должен быть остановлен для выполнения его капитального ремонта, который займет 2-3 недели.
Эса Хассинен	Это интересный вопрос. Коррозия реактора является проблемой. Газификатор может работать в течение двух лет, затем облицовку необходимо заменить.
М. К. Патэрсон	Срок службы газификатора не определен. Нет такого облицовочного материала, который бы обеспечил долгосрочную защиту газификатора от агрессивных условий. Chemrec газификатор с существующей облицовкой способен работать в течение двух или трех лет.
А.К. Хэнриксон	В качестве облицовочного материала применяют огнеупорный глинозем или магнезиальный огнеупор. Проблемой использования этих плотных материалов является нестойкость к тепловым ударам. На практике они легко разрушаются. Если применять пористые материалы, то они будут легко реагировать с парами, содержащими натрий, и они будут разрушаться из-за расширения объема пор, когда натрий будет реагировать с внутренней поверхностью этих материалов. Максимальный срок эксплуатации газификатора на данный момент составляет несколько месяцев. Не имеет смысла устанавливать газификатор, который не может быть использован более чем полгода.

Таблица П7.4. Главные препятствия внедрения технологии газификации черного щелока

<i>Какие главные препятствия внедрения системы газификации в целлюлозно-бумажное производство?</i>	
Специалисты	Ответы
Эса Ваккилайнен	Наиболее серьезной причиной, почему целлюлозные предприятия не покупают газификатор, является отсутствие действующего предприятия, которое бы показало, что данная система работает. В любой химической промышленности, чтобы внедрить что-то новое, потребуется в три раза больше денег. Итак, для внедрения системы газификации понадобится примерно 750 миллионов евро, но ни у кого нет таких денег. Несколько предприятий должны принять участие в развитие этой технологии.
Эса Хассинен	Капитальная стоимость/срок окупаемости; коррозия металла; неуверенность в бесперебойной работе реактора.
М. К. Патэрсон	Неуверенность в работоспособности данной системы – главная проблема. Целлюлозные заводы хотят получить гарантии. Экономическая конкурентоспособность уже на соответствующем уровне и будет улучшаться с увеличением ценности «зеленой» электроэнергии.
А.К. Хэнриксон	Основным препятствием во внедрении является консерватизм целлюлозно-бумажной промышленности. Шведская промышленность имеет серьезный опыт в развитии промышленных проектов, и поэтому у нее есть надежда, что ГЧЩ выйдет на промышленный уровень. Предполагается, что это произойдет после 2015 или даже 2020 года.

Таблица П7.5. Реализация системы газификации черного щелока

<i>Что Вы думаете о реализации технологии газификации черного щелока в целлюлозно-бумажной промышленности в качестве альтернативы существующей системе регенерации?</i>	
Специалисты	Ответы
Эса Ваккилайнен	Газификация черного щелока близка к реализации, но не как система регенерации химикатов и получения энергии. Она может быть использована для разложения черного щелока и производства газа, подходящего для производства моторного топлива. По большому счету, в этом направлении технология должна работать, но возникнут ли технические проблемы или нет, остается вопросом.
Эса Хассинен	Возможно использовать эту систему для регенерации энергии и химикатов, при наличии котла для сжигания биомассы. Конечно, есть сложности (капитальные затраты и отсутствие на данном этапе надежной облицовки реактора), но превалируют положительные стороны процесса: выше выход по электроэнергии, ниже доля для NO _x соединений и серосодержащих соединений в выбросах, выше безопасность системы и возможность полисульфидной варки. Технология ГЧЩ будет использоваться в будущих целлюлозных заводах, но не раньше, чем через 10 лет.
М. К. Патэрсон	Это возможно, если существующие технические проблемы найдут свое решение без сильного влияния на стоимость системы. При существующих ценах на энергию, использование этой технологии для ее выработки кажется спорным. Производство моторного топлива является экономически оправданным.
К. Салменоя	Мое личное мнение состоит в том, что нет экономических причин для замены существующей системы регенерации. Я считаю, что ГЧЩ будет на промышленном рынке, но не как система с парогазовой установкой, слишком много проблем с применением последней.

Учебное издание

Ольга Борисовна Григорай

Юрий Сергеевич Иванов

Алексей Алексеевич Комиссаренков

Александр Семенович Смолин

ПЕРЕРАБОТКА ЧЕРНЫХ ЩЕЛОКОВ СУЛЬФАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Учебное пособие

Редактор и корректор Н.П. Новикова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2011 г., поз. 77

Подп. к печати 25.10.11.

Формат 60 × 84/16.

Бумага тип № 1.

Печать офсетная.

Уч.- изд.л. 6.75.

Усл. печ.л. 6.75.

Тираж 400 экз.

Изд. №77. Цена «С».

Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров,
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.